

PCT/JP2004/015150

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月16日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-356898  
[ST. 10/C]: [JP2003-356898]

出 願 人  
Applicant(s): JSR株式会社

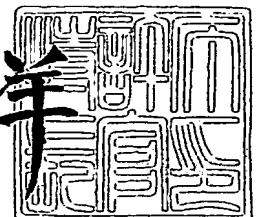
REC'D 09 DEC 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-3106745

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SRR10628  
【提出日】 平成15年10月16日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 77/14  
C08G 77/24  
G03F 7/039  
H01L 21/027  
H01L 21/30

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
J S R 株式会社内  
【氏名】 西村 功

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
J S R 株式会社内  
【氏名】 下川 努

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
J S R 株式会社内  
【氏名】 田中 正人

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
J S R 株式会社内  
【氏名】 山原 登

【特許出願人】  
【識別番号】 000004178  
【氏名又は名称】 J S R 株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100100985  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 福沢 俊明  
【電話番号】 03-5570-2185

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 044428  
【納付金額】 21,000円

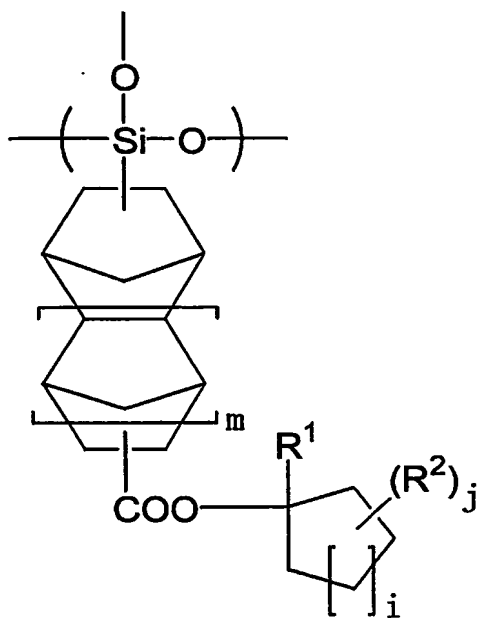
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9116687

## 【書類名】特許請求の範囲

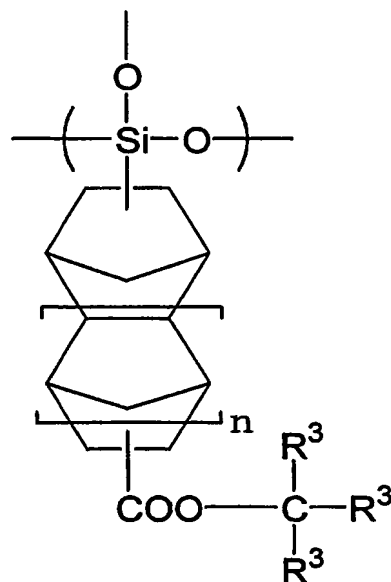
## 【請求項 1】

下記式 (I) で表される構造単位および下記式 (II) で表される構造単位 (但し、式 (I) で表される構造単位を除く。) を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量が 500~1,000,000 のシロキサン樹脂。

## 【化 1】



(I)



(II)

〔式 (I) において、 $R^1$  および各  $R^2$  は相互に独立にフッ素原子、炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $m$  は 0 または 1 であり、 $i$  は 1 または 2 であり、 $j$  は、 $i=1$  のとき 0~8 の整数、 $i=2$  のとき 0~10 の整数である。〕

式 (II) において、各  $R^3$  は相互に独立に炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4~20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの  $R^3$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4~20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $R^3$  が炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4~20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 $n$  は 0 または 1 である。〕

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のシロキサン樹脂および感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】シロキサン樹脂および感放射線性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシロキサン樹脂、および当該シロキサン樹脂を含有し、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工に好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI（高集積回路）の高密度化、高集積化に対する要求が益々高まっており、それに伴い配線パターンの微細化も急速に進行している。

このような配線パターンの微細化に対応しうる手段の一つとして、リソグラフィープロセスに用いる放射線を短波長化する方法があり、近年では、g線（波長436nm）やi線（波長365nm）等の紫外線に替えて、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）やF<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等の遠紫外線や、電子線、X線等が用いられるようになっている。

ところで、従来のレジスト組成物には、樹脂成分としてノボラック樹脂、ポリ（ビニルフェノール）等が用いられてきたが、これらの材料は構造中に芳香環を含み、193nmの波長に強い吸収があるため、例えばArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィープロセスでは、高感度、高解像度、高アスペクト比に対応した高い精度が得られない。

そこで、193nm以下、特に、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等に対して透明で、かつ芳香環と同等レベル以上の耐ドライエッチング性を有するレジスト用樹脂材料が求められている。その一つとしてシロキサン系ポリマーが考えられ、MIT R.R.Kunzらは、シロキサン系ポリマーが、193nm以下の波長、特に157nmでの透明性に優れるという測定結果を提示しており、このポリマーが193nm以下の波長を用いるリソグラフィープロセスにおけるレジスト材料に適していると報告している（例えば、非特許文献1、非特許文献2参照。）。また、ポリシロキサン系ポリマーは耐ドライエッチング性に優れ、中でもラダー構造をもつポリオルガノポリシルセスキオキサンを含むレジストが高い耐プラズマ性を有することも知られている。

【0003】

一方、シロキサン系ポリマーを用いる化学増幅型レジストについても既に幾つか報告されている。即ち、カルボン酸エステル基、フェノールエーテル基等の酸解離性基が1個以上の炭素原子を介してケイ素原子に結合した、側鎖に酸解離性基を有するポリシロキサンを用いた放射線感応性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、このポリシロキサンでは側鎖の酸解離性カルボン酸エステル基が効率よく解離しなければ解像度を上げることができず、また多くの酸解離性基を解離させると、レジスト被膜の硬化収縮応力が大きくなり、レジスト被膜の割れや剥がれなどを生じやすいという問題がある。

また、ポリ（2-カルボキシエチルシロキサン）のカルボキシル基をt-ブチル基等の酸解離性基で保護したポリマーを用いたポジ型レジストが開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかし、このレジストではカルボキシル基の保護率が低いために、未露光部分にカルボン酸成分が多く存在し、通常のアルカリ現像液での現像は困難である。

また、酸解離性エステル基を有するポリオルガノポリシルセスキオキサンを用いたレジスト樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。しかし、このポリオルガノポリシルセスキオキサンは、ビニルトリアルコキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン等の縮合生成物に、酸解離性基含有（メタ）アクリルモノマーを付加反応させることにより製造されるものであり、ポリマー側鎖に（メタ）アクリルモノマーに由来する不飽和基が残存するため、193nm以下の波長における透明性の面で問題がある。また該公報には、ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンをt-ブチルアルコールでエステル化したポリマーを用いたレジスト樹脂組成物も記載されているが、

このポリマーもカルボキシル基の保護率が低く、レジストとして特許文献2のものと同様の問題がある。

【0004】

さらに近年、特許文献4に、酸不安定性基（*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基等）でエステル化されたカルボン酸エステル基とフッ素原子またはフルオロアルキル基とで置換された環状有機基を有し、該環状有機基がケイ素原子に結合したシロキサン系繰り返し単位を有する高分子化合物、より具体的には2-*t*-ブトキシカルボニル-2-トリフルオロメチル-5（6）-トリクロロシリルノルボルナンと2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5（6）-トリクロロシリルノルボルナンとの重縮合物や2-*t*-ブトキシカルボニル-2-トリフルオロメチル-5（6）-トリクロロシリルノルボルナンと2-〔2-ヒドロキシ-2，2-ジ（トリフルオロメチル）エチル〕-5（6）-トリクロロシリルノルボルナンとの重縮合物等、並びに該高分子化合物を含有する化学増幅型レジストが開示され、該化学増幅型レジストは感度、解像度およびプラズマエッチング耐性に優れるとされている。

【0005】

これに対し、近年における化学増幅型レジストでは、レジストパターンの微細化の進行に伴って、シロキサン系ポリマーを用いる場合も含め、焦点深度（DOF）等のプロセス許容性が重要な特性となっており、露光される放射線の焦点がずれてもラインパターンの線幅が変動し難いことも強く求められている。

【0006】

【非特許文献1】J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.12, No.4 (1999) P.561-570

【非特許文献2】SPIE, Vol.3678 (1999) P.13-23

【特許文献1】特開平5-323611号公報

【特許文献2】特開平8-160623号公報

【特許文献3】特開平11-60733号公報

【特許文献4】特開平2002-268225号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

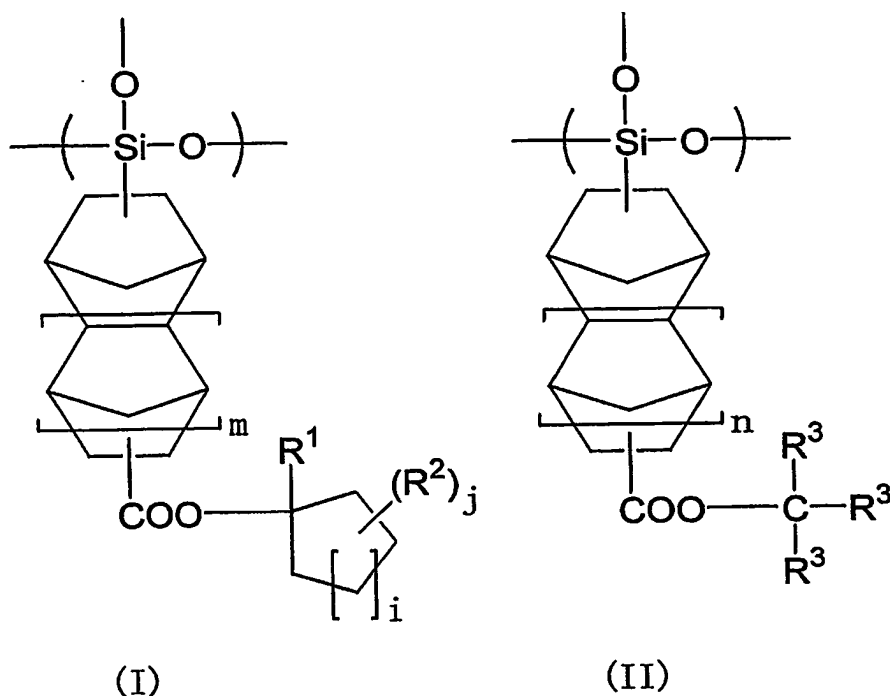
本発明の課題は、193nm以下の波長において透明性が高く、特に焦点深度（DOF）に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として好適な新規なシロキサン樹脂、および当該感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

本発明は、第一に、  
下記式（I）で表される構造単位（以下、「構造単位（I）」という。）および下記式（II）で表される構造単位（但し、式（I）で表される構造単位を除く。）（以下、「構造単位（II）」という。）を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量が500～1,000,000のシロキサン樹脂（以下、「シロキサン樹脂（A）」という。）、からなる。

【0009】

## 【化 1】



## 【0010】

【式 (I) において、 $\text{R}^1$  および各  $\text{R}^2$  は相互に独立にフッ素原子、炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $m$  は 0 または 1 であり、 $i$  は 1 または 2 であり、 $j$  は、 $i = 1$  のとき 0～8 の整数、 $i = 2$  のとき 0～10 の整数である。

## 【0011】

式 (II) において、各  $\text{R}^3$  は相互に独立に炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの  $\text{R}^3$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $\text{R}^3$  が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 $n$  は 0 または 1 である。]

## 【0012】

式 (I) において、 $m = 0$  のとき、ケイ素原子はノルボルナン環の 2 位あるいは 3 位に結合し、 $-\text{COO}-$  基をなしている炭素原子はノルボルナン環の 5 位あるいは 6 位に結合しており、 $m = 1$  のとき、ケイ素原子はテトラシクロドデカン環の 3 位あるいは 4 位に結合し、 $-\text{COO}-$  基をなしている炭素原子はテトラシクロドデカン環の 8 位あるいは 9 位に結合しており、式 (II) において、 $n = 0$  のとき、ケイ素原子はノルボルナン環の 2 位あるいは 3 位に結合し、 $-\text{COO}-$  基をなしている炭素原子はノルボルナン環の 5 位あるいは 6 位に結合しており、 $n = 1$  のとき、ケイ素原子はテトラシクロドデカン環の 4 位あるいは 5 位に結合し、 $-\text{COO}-$  基をなしている炭素原子はテトラシクロドデカン環の 9 位あるいは 10 位に結合している。

## 【0013】

本発明は、第二に、シロキサン樹脂 (A) および感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、からなる。

## 【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

シロキサン樹脂 (A)

式 (I) において、 $R^1$  および  $R^2$  の炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

#### 【0015】

また、 $R^1$  および  $R^2$  の炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのフッ素化アルキル基のうち、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が好ましい。

#### 【0016】

式 (I) において、 $R^1$  および  $R^2$  としては、特に、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が好ましい。

また、*m*としては0および1がともに好ましく、*i*としては1および2がともに好ましく、*j*としては0~2が好ましい。

#### 【0017】

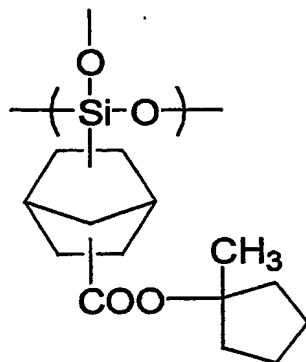
式 (I) 中のカルボン酸エステル構造は、酸の作用により解離してカルボキシル基を生成する酸解離性基をなしている。

#### 【0018】

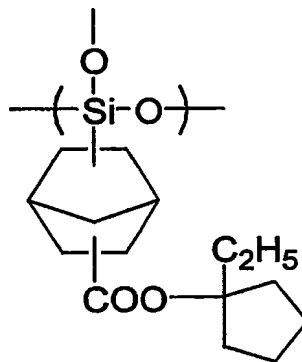
構造単位 (I) の好ましい具体例としては、下記式 (I-1-1) ~ 式 (I-1-4)、下記式 (I-2-1) ~ 式 (I-2-4) 等を挙げることができる。

#### 【0019】

##### 【化2】



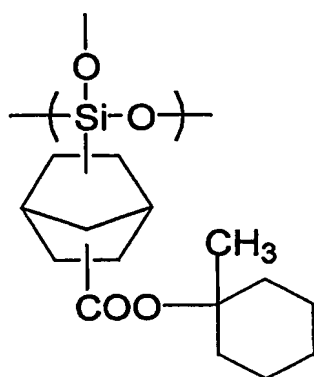
(I-1-1)



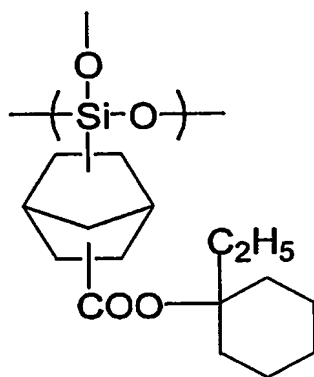
(I-1-2)

#### 【0020】

【化3】



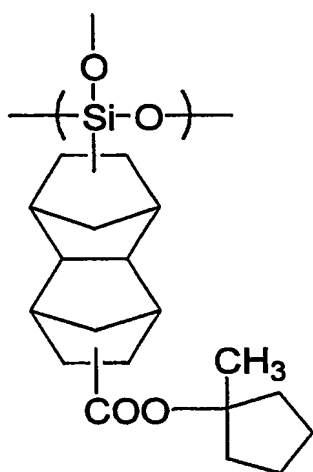
(I-1-3)



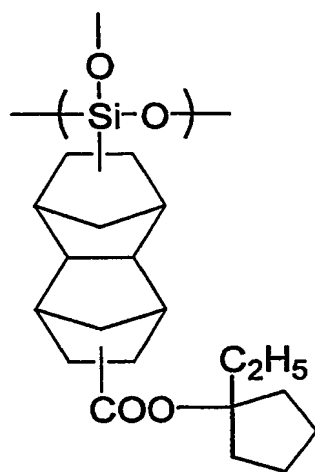
(I-1-4)

【0021】

【化4】



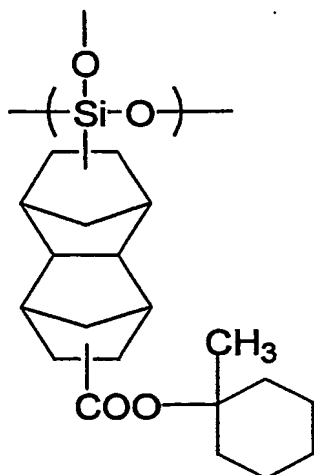
(I-2-1)



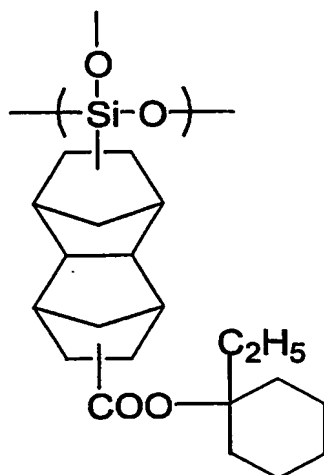
(I-2-2)

【0022】

【化5】



(I-2-3)



(I-2-4)



## 【0023】

これらの構造単位 (I) のうち、特に、式 (I-1-1) 等が好ましい。

シロキサン樹脂 (A) において、構造単位 (1) は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

## 【0024】

次に、式 (II) において、 $R^3$  の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等が好ましい。

## 【0025】

また、 $R^3$  の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基および何れか2つの $R^3$  が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基等を挙げることができる。

これらの1価の脂環式炭化水素基および2価の脂環式炭化水素基のうち、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン等に由来する基等が好ましい。

## 【0026】

また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシ基；カルボキシ基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。

これらの置換基のうち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

## 【0027】

式 (II) において、 $-C(R^3)_3$  に相当する構造の具体例としては、

*t*-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-メチル-3-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基等のトリアルキルメチル基；

2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-*n*-ブチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロポキシメチルアダマンタン-2-イル基、

2-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-シアノビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-ヒド

ロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、

【0028】

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イル基等のアルキル置換有橋式炭化水素基；

【0029】

1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基等のジアルキル・シクロアルキルメチル基；

【0030】

1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イル)エチル基等のアルキル置換・有橋式炭化水素基置換メチル基；

【0031】

1, 1-ジシクロペンチルエチル基、1, 1-ジ(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1, 1-ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1, 1-ジシクロヘプチルエチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1, 1-ジ(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基等のアルキル・ジシクロアルキルメチル基；

【0032】

1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル基、1, 1-ジ(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル基、1, 1-ジ(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、1, 1-ジ(5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、1, 1-ジ(6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、

ル基、1, 1-ジ (テトラシクロ[ 6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup> ] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (9-ヒドロキシテトラシクロ[ 6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup> ] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (10-ヒドロキシテトラシクロ[ 6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup> ] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (トリシクロ[ 5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup> ] デカン-8-イル) エチル基、1, 1-ジ (4-ヒドロキシトリシクロ[ 5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup> ] デカン-8-イル) エチル基等のアルキル置換・ジ (有橋式炭化水素基) 置換メチル基等を挙げることができる。

## 【0033】

これらの-C(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>に相当する構造のうち、特に、t-ブチル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-エトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ[ 2. 2. 1 ] ヘプタン-2-イル基、2-エチルビシクロ[ 2. 2. 1 ] ヘプタン-2-イル基、1-メチル-1- (アダマンタン-1-イル) エチル基、1-メチル-1- (ビシクロ[ 2. 2. 1 ] ヘプタン-2-イル) エチル基等が好ましい。

また、式(II)において、nとしては0および1がともに好ましい。

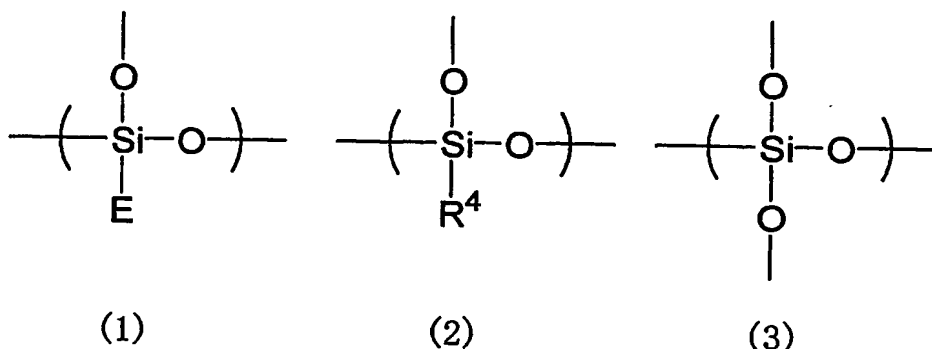
## 【0034】

ポリシロキサン(A)は、構造単位(I)および構造単位(II)以外の構造単位(以下、「他の構造単位」という。)を1種以上有することができる。

他の構造単位としては、例えば、下記式(1)、式(2)または式(3)で表される構造単位等の、縮合反応に関して3官能あるいは4官能のシラン化合物に由来する構造単位のほか、縮合反応に関して2官能のシラン化合物に由来する構造単位等を挙げることができる。

## 【0035】

## 【化6】



〔式(1)において、Eはフッ素化炭化水素基を有する1価の有機基を示す。〕

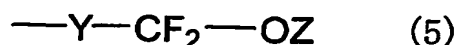
式(2)において、R<sup>4</sup>は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基または炭素数6~20の1価のハロゲン化芳香族炭化水素基を示す。〕

## 【0036】

式(1)において、Eのフッ素化炭化水素基を有する1価の有機基としては、例えば、下記式(4)または式(5)で表される基等を挙げることができる。

## 【0037】

## 【化7】



## 【0038】

〔式(4)および式(5)において、各Yは相互に独立に環状骨格を有する炭素数4～20の2価の炭化水素基を示し、該2価の炭化水素基は置換されていてもよく、各Zは相互に独立に水素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基または炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基を示す。但し、式(4)では、YおよびZのいずれか一方がフッ素原子を有する基である。〕

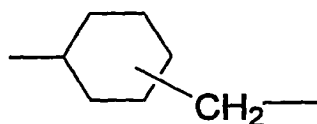
## 【0039】

式(4)および式(5)において、Yの環状骨格を有する炭素数4～20の2価の炭化水素基およびその置換誘導体としては、例えば、

1,3-シクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1-トリフルオロメチル-1,3-シクロヘキシレン基、1-トリフルオロメチル-1,4-シクロヘキシレン基、下記式(Y-1)で表される基等のシクロアルカン骨格を有する基

## 【0040】

## 【化8】



(Y-1)

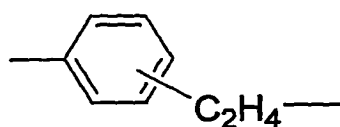
;

## 【0041】

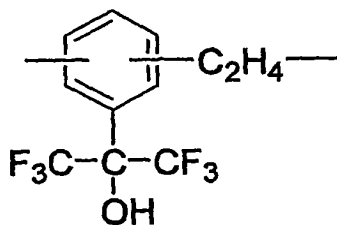
1,4-フェニレン基、パーフルオロ-1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、パーフルオロ-1,4-ナフチレン基、パーフルオロ-2,3-ナフチレン基、下記式(Y-2)～(Y-3)で表される基等の芳香族骨格を有する基

## 【0042】

## 【化9】



(Y-2)



(Y-3)

;

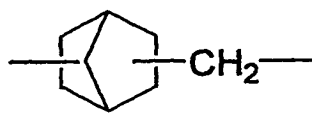
## 【0043】

下記式(Y-4)～(Y-19)で表される基等の有橋式脂環族骨格を有する基

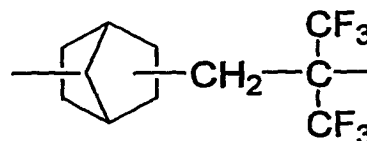
## 【化10】



(Y-4)



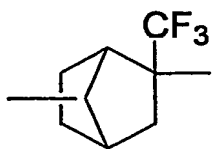
(Y-5)



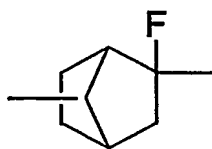
(Y-6)

## 【0044】

【化 1 1】



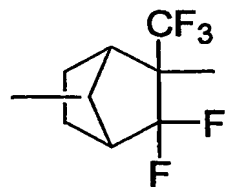
(Y-7)



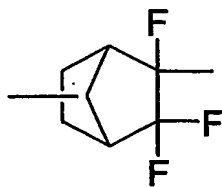
(Y-8)

【0 0 4 5】

【化 1 2】



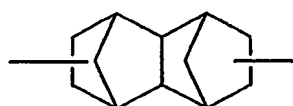
(Y-9)



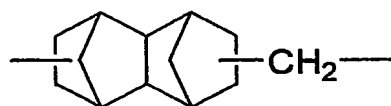
(Y-10)

【0 0 4 6】

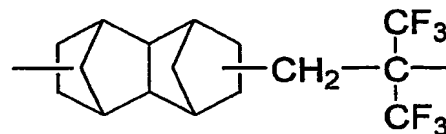
【化 1 3】



(Y-11)



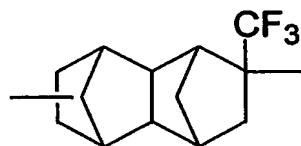
(Y-12)



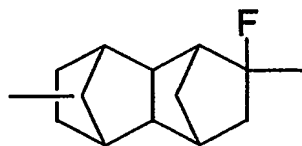
(Y-13)

【0 0 4 7】

【化 1 4】



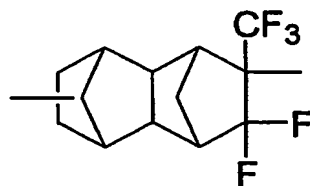
(Y-14)



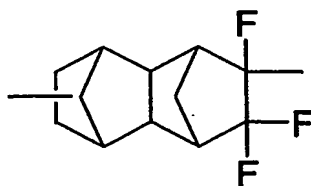
(Y-15)

【0 0 4 8】

【化 1 5】



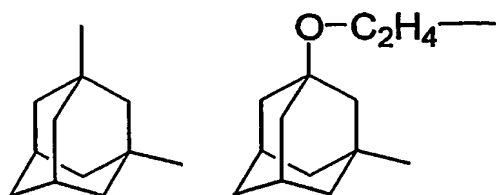
(Y-16)



(Y-17)

【0 0 4 9】

## 【化16】



(Y-18)

(Y-19)

## 【0050】

等を挙げることができる。

前記シクロアルカン骨格を有する基、芳香族骨格を有する基および有橋式脂環族骨格を有する基は、それらのシクロアルカン骨格、芳香族骨格および有橋式脂環族骨格が式(1)中のケイ素原子に直接結合していることが好ましい。

式(4)および式(5)において、Yとしては、ノルボルナン骨格あるいはテトラシクロドデカン骨格を有する基が好ましく、さらに好ましくはフッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換された基であり、特に好ましくは式(Y-6)または式(Y-10)で表される基等である。

## 【0051】

また、Zの炭素数1~10の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、アダマンチル基等の有橋式炭化水素基等を挙げることができる。

これらの1価の炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等が好ましい。

## 【0052】

また、Zの炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1~10の1価の炭化水素基を、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等の1種以上あるいは1個以上、好ましくは1個以上のフッ素原子で置換した基（以下、「1価のフッ素化炭化水素基」という。）を挙げることができ、その具体例としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-n-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4-ペンタフルオロ-n-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフルオロ-n-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ノナフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等を挙げることができる。

## 【0053】

これらの1価のフッ素化炭化水素基のうち、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基等が好ましい。

## 【0054】

式(4)および式(5)において、Zとしては、特に、水素原子、ヘプタフルオロー-n-プロピル基等が好ましい。

【0055】

式(2)において、 $R^4$ の炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができ、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロー-n-プロピル基、ヘプタフルオロー-i-プロピル基等を挙げることができ、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基等を挙げることができ、炭素数6~20の1価のハロゲン化芳香族炭化水素基としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基、パーフルオロベンジル基、パーフルオロフェネチル基、2-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロー-n-プロピル基、3-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロー-n-プロピル基等を挙げることができる。

【0056】

式(2)において、 $R^4$ としては、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロフェネチル基、3-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロー-n-プロピル基等が好ましい。

【0057】

シロキサン樹脂(A)において、構造単位(I)の含有率は、通常、3~50モル%、好ましくは3~45モル%、さらに好ましくは5~40モル%である。この場合、構造単位(I)の含有率が3モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

また、構造単位(II)の含有率は、通常、3~50モル%、好ましくは3~45モル%、さらに好ましくは5~40モル%である。この場合、構造単位(II)の含有率が3モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

また、他の構造単位の含有率は、通常、85モル%以下、好ましくは80モル%以下である。この場合、他の構造単位の含有率が85モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

【0058】

シロキサン樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「 $M_w$ 」という。)は、500~1,000,000であり、好ましくは500~100,000、特に好ましくは500~40,000である。この場合、 $M_w$ が500未満では、得られる樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )が低下する傾向があり、一方1,000,000を超えると、得られる樹脂の溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

【0059】

シロキサン樹脂(A)は、波長193nm以下の放射線に対する透明性が高く、かつドライエッチング耐性に優れており、特に、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用の化学増幅型レジストにおける樹脂成分として極めて好適に使用することができるほか、単独であるいは他の各種シロキサン樹脂と混合して、例えば、成型品、フィルム、ラミネート材、塗料等にも有用である。

【0060】

シロキサン樹脂(A)の製造方法

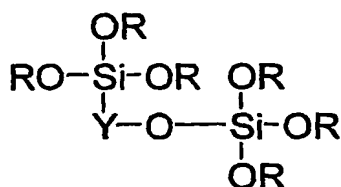
シロキサン樹脂(A)は、例えば、構造単位(I)を与えるシラン化合物と構造単位(II)を与えるシラン化合物とを、場合により、他の構造単位を与えるシラン化合物と共に、酸性条件下あるいは塩基性条件下にて、無溶媒または溶媒中で重縮合させることによ

て製造することができるが、酸性条件下にて重縮合させたのち、塩基性条件下にて反応を継続させて製造することが好ましい。

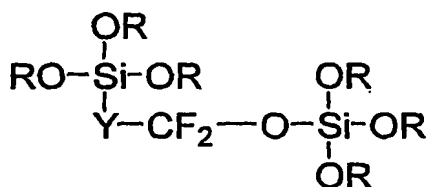
前記重縮合に際しては、他の構造単位を与えるシラン化合物として、下記式(6)または式(7)で表される化合物等を使用することもでき、また各シラン化合物はそれぞれ、一部または全部を部分縮合物として用いることもできる。

【0061】

【化17】



(6)



(7)

〔式(6)および式(7)において、各Rは相互に独立に炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、各Yは式(4)および式(5)におけるYと同義である。〕

【0062】

以下、シロキサン樹脂(A)を製造する重縮合法について説明する。

酸性条件下における重縮合に際しては、酸性触媒が使用される。

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、*n*-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、しゅう酸、マロン酸、琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ホウ酸、燐酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等を挙げることができる。

【0063】

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、しゅう酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

前記酸性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸性触媒の使用量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、0.01～10,000重量部である。

【0064】

また、塩基性条件下における重縮合および反応に際しては、塩基性触媒が使用される。

前記塩基性触媒のうち、無機塩基類としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を挙げることができる。

【0065】

また、前記塩基性触媒のうち、有機塩基類としては、例えば、

*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のモノアルキルアミン類；

ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のジアルキルアミン類；

トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリー-*n*-ペンチルアミン、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリー-*n*-ヘプチルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、トリー-*n*-ノニルアミン、トリー-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐



状もしくは環状のトリアルキルアミン類;

【0066】

アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類;

エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等のジアミン類;

【0067】

イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類;

ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類; ピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、

ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0068】

これらの塩基性触媒のうち、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン等が好ましい。

前記塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。塩基性触媒の使用量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、0.01~10, 000重量部である。

【0069】

また、重縮合に用いられる溶媒としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類;

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類;

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;

【0070】

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシブ

ロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類；

エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のアルコール類；

#### 【0071】

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類のほか、

#### 【0072】

N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶媒の使用量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、2,000重量部以下である。

#### 【0073】

シロキサン樹脂(A)を製造する重縮合は、無溶媒下、あるいは2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート等の溶媒中で実施することが好ましい。

#### 【0074】

また、重縮合に際しては、反応系に水を添加することもできる。この場合の水の添加量は、シラン化合物の全量100重量部に対して、通常、10,000重量部以下である。

酸性条件下または塩基性条件下での重縮合および塩基性条件下での反応における反応条

件は、反応温度が、通常、 $-50 \sim +300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$  であり、反応時間が、通常、1分～100時間程度である。

#### 【0075】

##### 感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、シロキサン樹脂 (A) および感放射線性酸発生剤 (以下、「酸発生剤 (B)」という。) を含有するものである。

本発明の感放射線性樹脂組成物において、シロキサン樹脂 (A) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、シロキサン樹脂 (A) と共に、他のシロキサン樹脂を1種以上併用することもできる。

前記他のシロキサン樹脂としては、例えば、前記式 (1)、式 (2) または式 (3) で表される構造単位を1種以上有する樹脂等を挙げることができる。

#### 【0076】

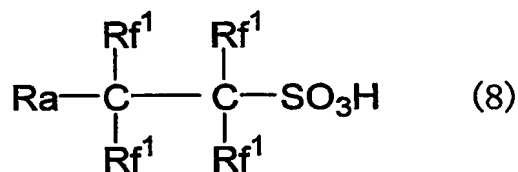
##### —酸発生剤 (B)—

酸発生剤 (B) は、露光により酸を発生する成分であり、その酸の作用によって、シロキサン樹脂 (A) 中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

酸発生剤 (B) は、前記作用を有する限り特に限定されるものではないが、好ましい酸発生剤 (B) としては、露光により、トリフルオロメタンスルホン酸または下記式 (8) で表される酸 (以下、「酸 ( $\beta$ )」という。) を発生する化合物 (以下、「酸発生剤 (B1)」という。) を含むものが好ましい。

#### 【0077】

##### 【化18】



#### 【0078】

〔式 (8) において、各  $\text{Rf}^1$  は相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、 $\text{Ra}$  は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

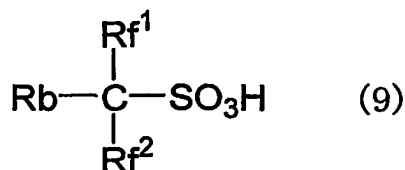
#### 【0079】

酸発生剤 (B1) としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、ジアゾケトン化合物、ハロゲン含有化合物等を挙げることができる。

本発明における酸発生剤 (B) としては、酸発生剤 (B1) のみを使用することもできるが、酸発生剤 (B1) と、下記式 (9) で表される酸 (以下、「酸 ( $\gamma-1$ )」という。)、下記式 (10) で表される酸 (以下、「酸 ( $\gamma-2$ )」という。) あるいは下記式 (11) で表される酸 (以下、「酸 ( $\gamma-3$ )」という。) を発生する感放射線性酸発生剤 (以下、「酸発生剤 (B2)」という。) とを組み合わせ使用することもできる。

#### 【0080】

【化 19】



【0081】

〔式(9)において、 $\text{Rf}^1$ はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、 $\text{Rf}^2$ は水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 $\text{Rb}$ は水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【0082】

式(10)において、 $\text{Rs}$ は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基は置換されていてもよい。

【0083】

式(11)において、 $\text{Rc}$ は炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【0084】

式(8)～(11)において、 $\text{Ra}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rs}$ および $\text{Rc}$ の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等を挙げることができる。

【0085】

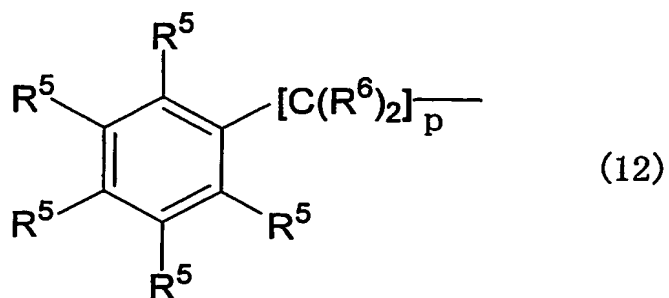
また、 $\text{Ra}$ および $\text{Rc}$ の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ $n$ -プロピル基、ヘプタフルオロ $i$ -プロピル基、ノナフルオロ $n$ -ブチル基、ノナフルオロ $i$ -ブチル基、ノナフルオロ $sec$ -ブチル基、ノナフルオロ $t$ -ブチル基、パーフルオロ $n$ -ペンチル基、パーフルオロ $n$ -ヘキシル基、パーフルオロ $n$ -ヘプチル基、パーフルオロ $n$ -オクチル基等を挙げることができる。

【0086】

また、 $\text{Ra}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rs}$ および $\text{Rc}$ の炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基あるいはこれらの置換誘導体としては、例えば、下記式(12)～(18)で表される基等を挙げることができる。

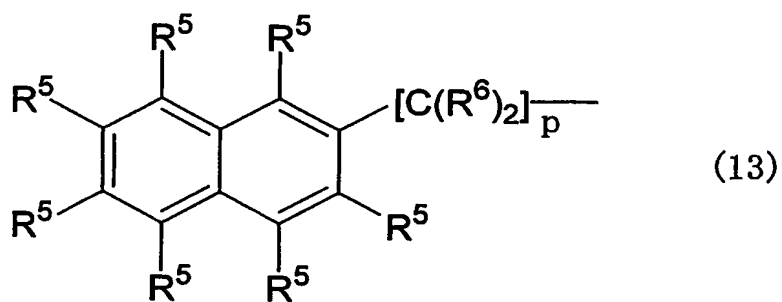
【0087】

【化20】



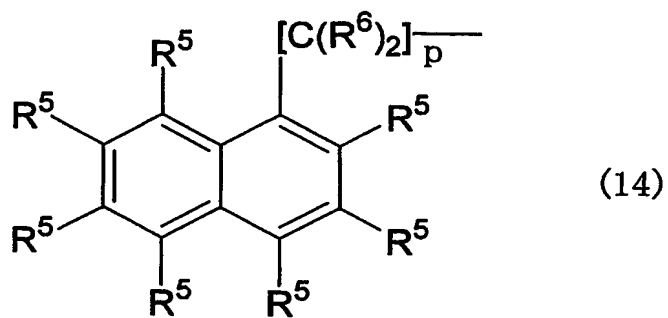
【0088】

【化21】



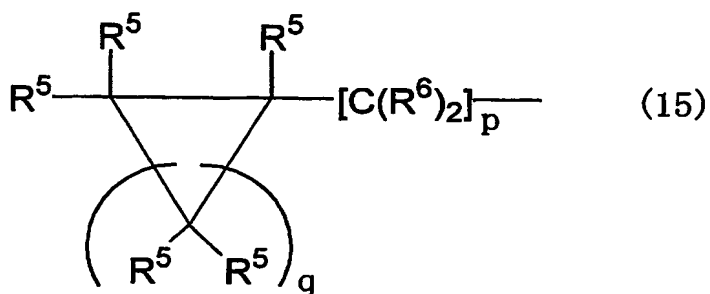
【0089】

【化22】



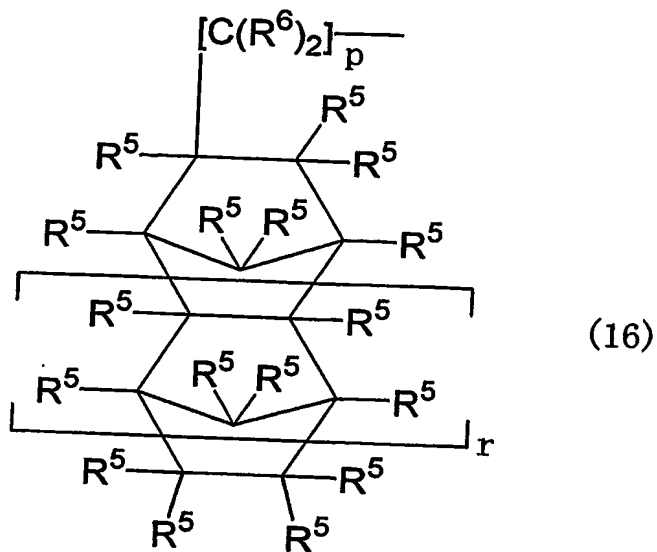
【0090】

【化23】

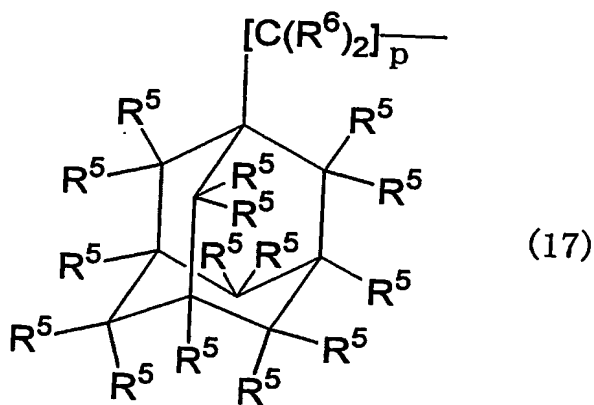


【0091】

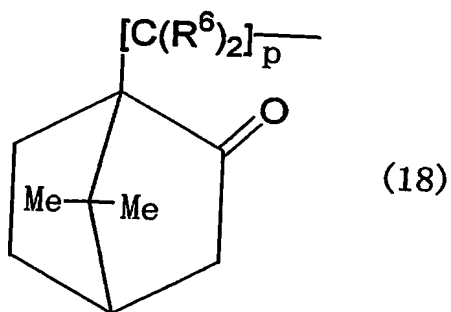
【化 2 4】



【0092】  
【化 2 5】



【0093】  
【化 2 6】



(Meはメチル基。以下同様。)

【0094】

〔式 (12) ~ (18) において、各  $R^5$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アセチル基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、1級アミノ基、2級アミノ基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキ

ル基を示し、各 $R^6$ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $p$ は0～10の整数である。

式(15)において、 $q$ は1～18の整数である。

式(16)において、 $r$ は0～3の整数である。]

【0095】

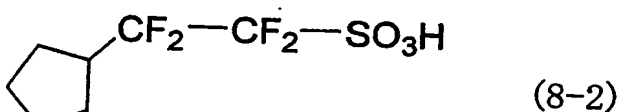
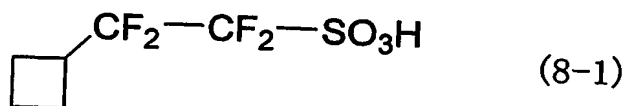
本発明における好ましい酸( $\beta$ )としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロ $n$ -プロパンスルホン酸、ノナフルオロ $n$ -ブタンスルホン酸、パーフルオロ $n$ -オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ $n$ -プロパンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ $n$ -ブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ $n$ -オクタンスルホン酸や、

【0096】

前記式(12)～(18)で表される基の結合手に、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3\text{H}$ の基が結合した酸、例えば、下記式(8-1)～(8-10)の酸等を挙げることができる。

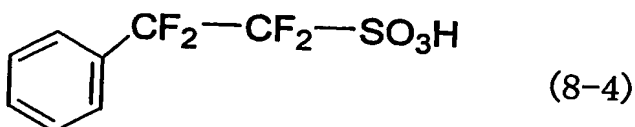
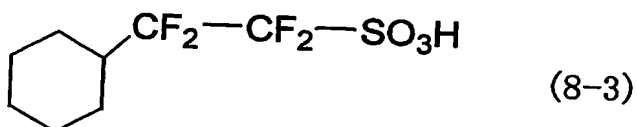
【0097】

【化27】



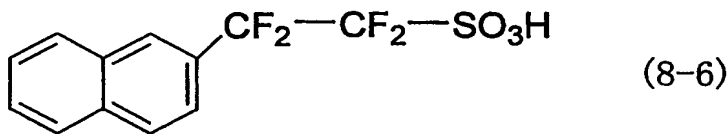
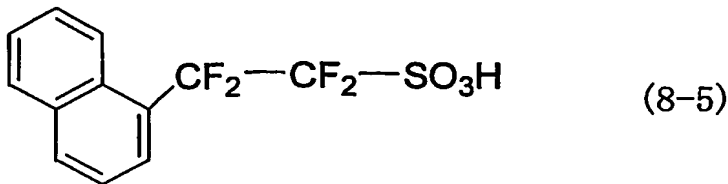
【0098】

【化28】



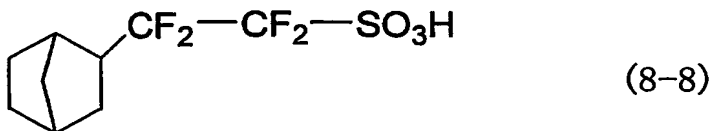
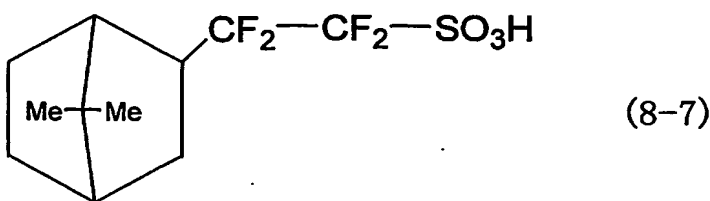
【0099】

【化 2 9】



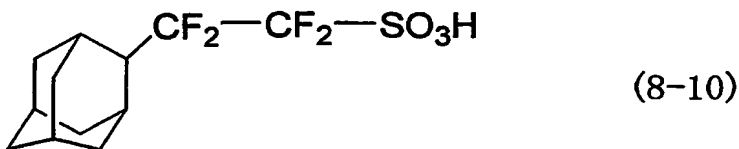
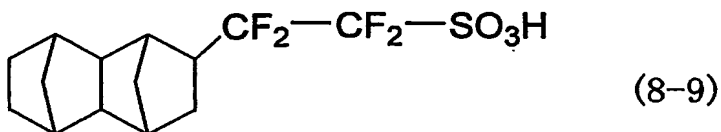
**【 0 1 0 0 】**

【化 3 0】



【 0 1 0 1 】

【化 3 1】



**【 0 1 0 2 】**

また、本発明における好ましい酸 ( $\gamma$ -1) としては、例えば、

1-フルオロエタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-ブタンスルホン酸、1-フルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-オクタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-プロパンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-ブタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-オクタンスルホン酸や、

【0 1 0 3】

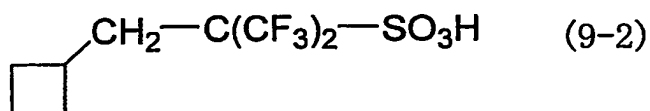
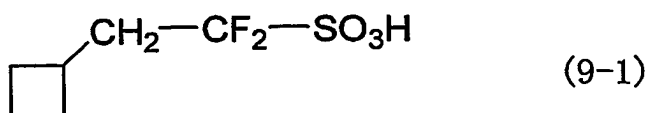
前記式(12)～(18)で表される基の結合手に、 $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、



—CHFSO<sub>3</sub>H、—CH(CF<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>Hまたは—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Hの基が結合した酸、例えば、下記式(9-1)～(9-40)の酸等を挙げることができる。

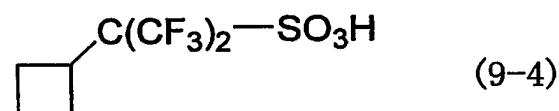
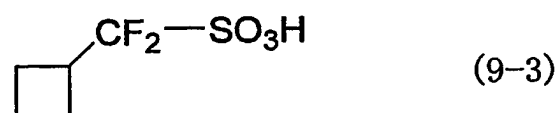
【0104】

【化32】



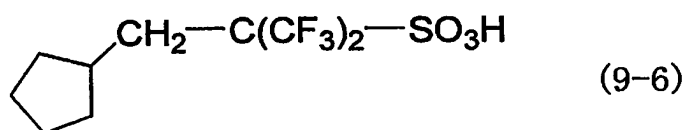
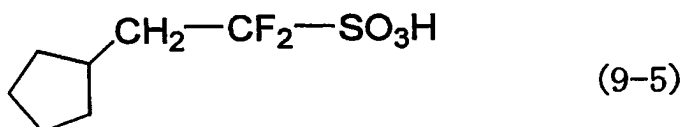
【0105】

【化33】



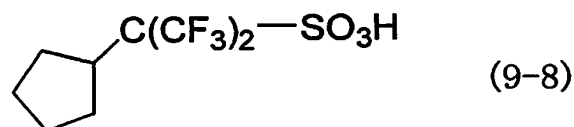
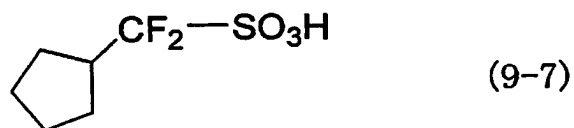
【0106】

【化34】



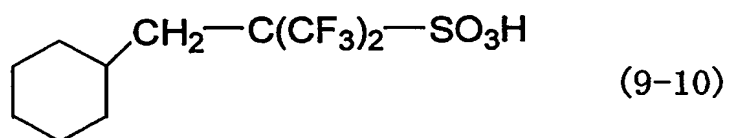
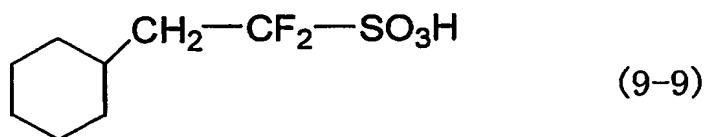
【0107】

【化35】



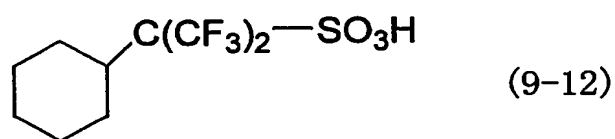
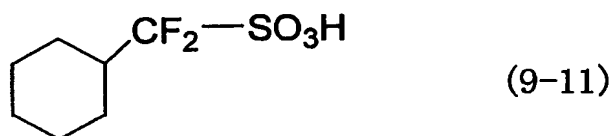
【0108】

【化 3 6】



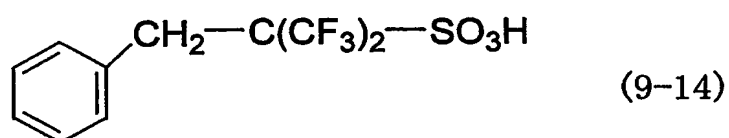
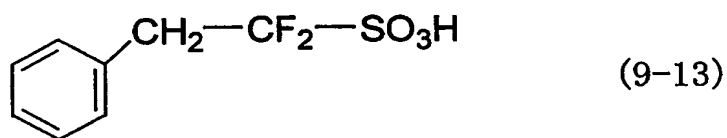
【0 1 0 9】

【化 3 7】



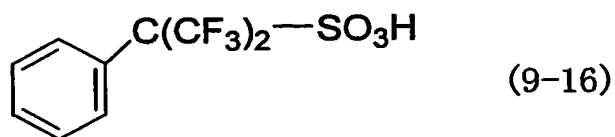
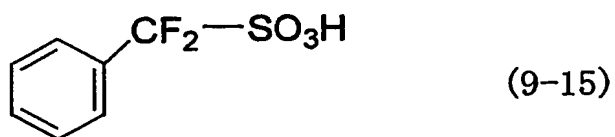
【0 1 1 0】

【化 3 8】



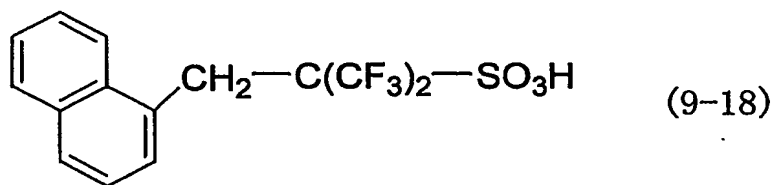
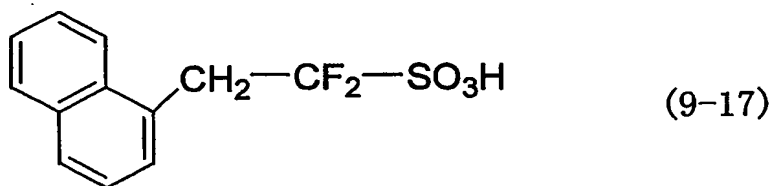
【0 1 1 1】

【化 3 9】



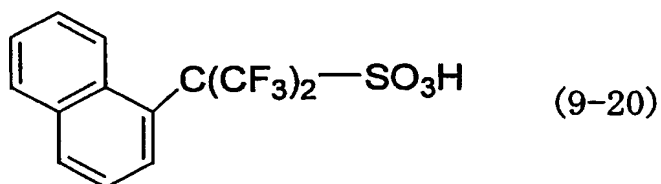
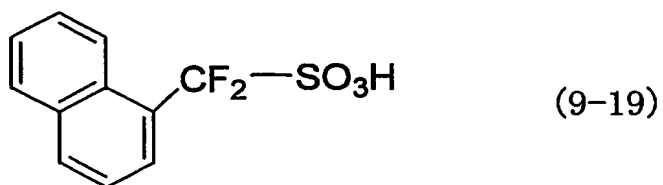
【0 1 1 2】

【化 4 0】



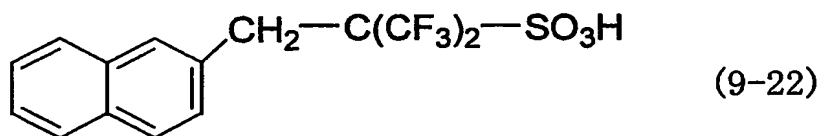
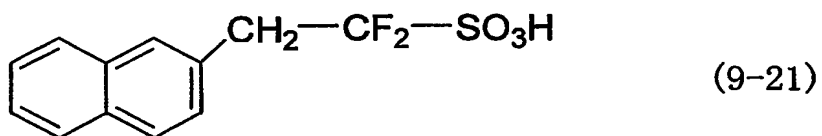
【0 1 1 3】

【化 4 1】



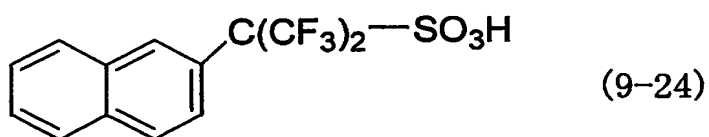
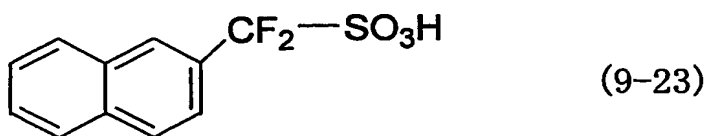
【0 1 1 4】

【化 4 2】



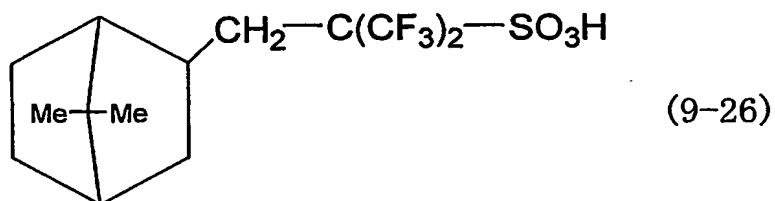
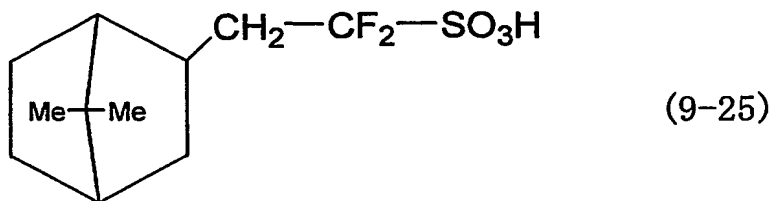
【0 1 1 5】

【化 4 3】



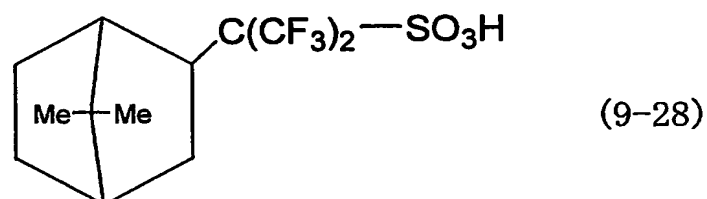
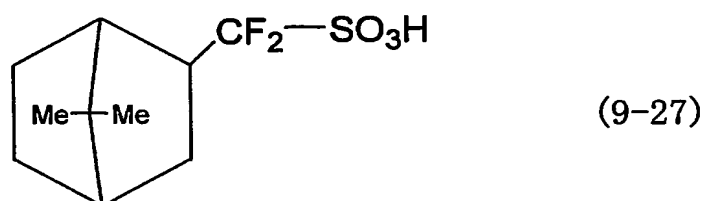
【0 1 1 6】

【化 4 4】



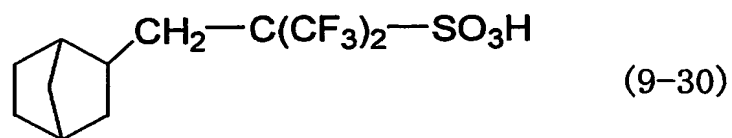
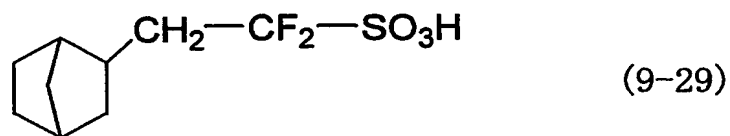
【0 1 1 7】

【化 4 5】



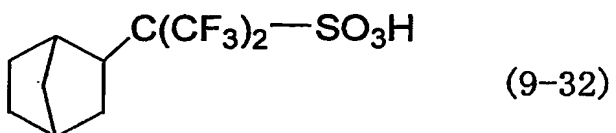
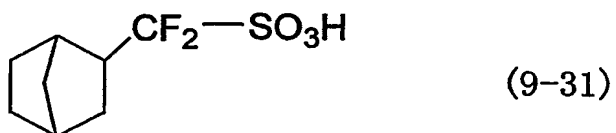
【0 1 1 8】

【化 4 6】



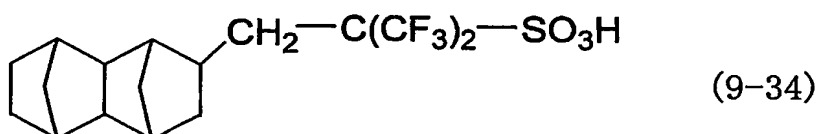
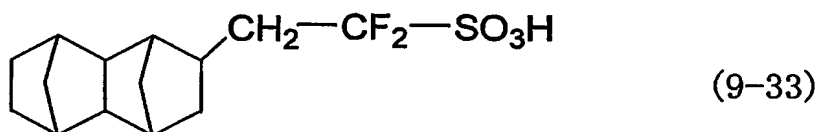
【0 1 1 9】

【化 47】



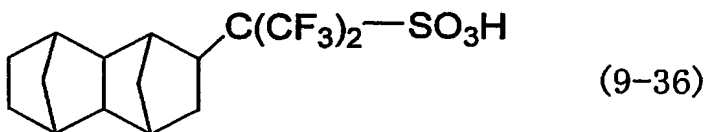
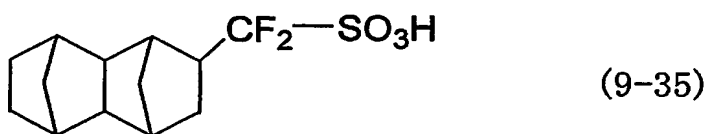
【0120】

【化 48】



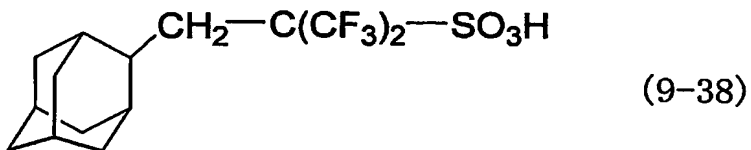
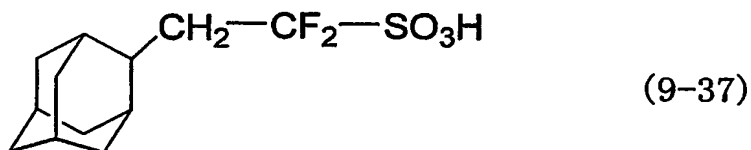
【0121】

【化 49】



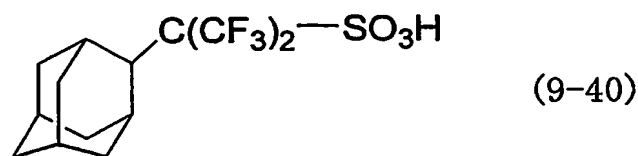
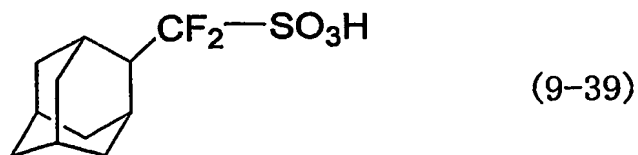
【0122】

【化 50】



【0123】

## 【化 51】



## 【0124】

また、本発明における好ましい酸 ( $\gamma$ -2) としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸、*n*-ブタンスルホン酸、*i*-ブタンスルホン酸、*sec*-ブタンスルホン酸、*t*-ブタンスルホン酸、*n*-ペンタンスルホン酸、*n*-ヘキサンスルホン酸、*n*-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホン酸類；

ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；

10-カンファースルホン酸や、

前記式 (12) ~ (18) で表される基の結合手に、 $\text{—SO}_3\text{H}$  基が結合した酸等を挙げることができる。

## 【0125】

さらに、本発明における好ましい酸 ( $\gamma$ -3) としては、例えば、酢酸、*n*-プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 1-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-ノルボルナンカルボン酸、2, 3-ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルニル-2-酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-アダマンタンジ酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸や、

前記式 (12) ~ (18) で表される基の結合手に、 $\text{—COOH}$  基が結合した酸等を挙げることができる。

## 【0126】

酸 ( $\beta$ )、酸 ( $\gamma$ -1)、酸 ( $\gamma$ -2) あるいは酸 ( $\gamma$ -3) を発生するオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウム塩、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、

4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウム塩、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウム塩、

1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、1-ナフチルジエチルスルホニウム塩、4-シアノー-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-シアノー-1-ナフチルジエチルスルホニウム塩、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウム塩、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-メチ

ル-1-ナフチルジエチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウム塩、

# 【0127】

1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(1-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-n-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-i-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[1-(1-ナフチルアセトメチル)]テトラヒドロチオフェニウム塩

等を挙げることができる。

# 【0128】

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma$ -1)あるいは酸( $\gamma$ -2)を発生するスルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma$ -1)あるいは酸( $\gamma$ -2)を発生するスルホン酸化合物としては、例えば、スルホン酸エステル、スルホン酸イミド、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

また、酸( $\gamma$ -3)を発生するカルボン酸化合物としては、例えば、カルボン酸エステル、カルボン酸イミド、カルボン酸シアネート等を挙げることができる。

# 【0129】

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma$ -1)、酸( $\gamma$ -2)あるいは酸( $\gamma$ -3)を発生するジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma$ -1)、酸( $\gamma$ -2)あるいは酸( $\gamma$ -3)を発生するハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

# 【0130】

酸発生剤(B1)および酸発生剤(B2)以外の好ましい酸発生剤(以下、単に「他の酸発生剤」という。)としては、例えば、

ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチ

ルスルホニウム p-トルエンスルホネート等の他のオニウム塩化合物；  
 4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン等の他のスルホン化合物；  
 ベンゾイントシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等の他のスルホン酸化合物；

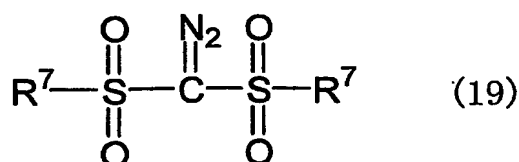
## 【0131】

1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の他のジアゾケトン化合物；  
 フェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、1-ナフチルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等の（トリクロロメチル）-s-トリアジン誘導体、1, 1-ビス（4-クロロフェニル）-2, 2, 2-トリクロロエタン等の他のハロゲン含有化合物；

## 【0132】

下記式（19）で表されるジスルホニルジアゾメタン化合物

## 【化52】

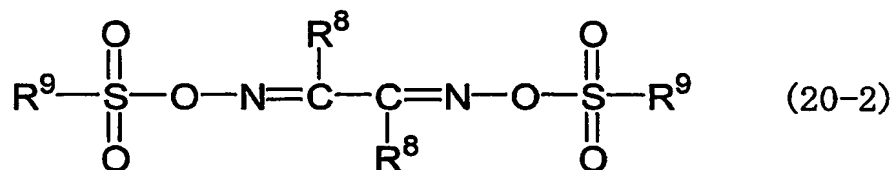
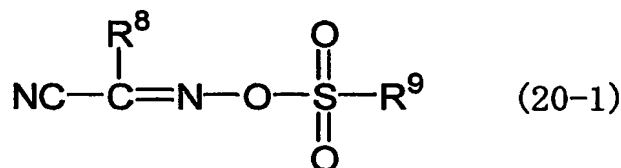


〔式（19）において、各 $\text{R}^7$ は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕；

## 【0133】

下記式（20-1）または式（20-2）で表されるオキシムスルホネート化合物

## 【化53】



〔式（20-1）および式（20-2）において、各 $\text{R}^8$ および各 $\text{R}^9$ は相互に独立に1価の有機基を示す。〕  
 等を挙げることができる。

## 【0134】

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキサンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メタンスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル-1, 1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエタンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ〔5.5〕ドデカン-



8-スルホニル) ジアゾメタン、ビス(1, 4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0135】

式(20-1)および式(20-2)において、 $R^8$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、トシル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げることができる。

また、 $R^9$ の具体例としては、フェニル基、トシル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0136】

さらに、前記以外の好ましい他の酸発生剤としては、例えば、下記するオキシム化合物のトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、パーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、*p*-トルエンズルホネート、メタンスルホネート、*n*-ブタンスルホネート等のスルホン酸エステル類を挙げることができる。

【0137】

前記オキシム化合物としては、例えば、2, 2-ジフルオロ-2-メチルアセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジクロロ-2-メトキシメチル-2'-メチルアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エチルアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルアセトフェノン-*O*-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シクロヘキシルアセトフェノン-*O*-(*p*-トリル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-(*n*-プロピル)アセトフェノン-*O*-(10-カンファー)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチル-4'-メトキシアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルアセトナフトン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェニルアセト-*O*-(*n*-ブチル)スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シクロヘキシル)メチル-2'-チエニルケトン-*O*-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-フェニル)メチル-2'-フリルケトン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、

【0138】

2, 2-ジフルオロ-2-メチルカルボニルアセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジクロロ-2-メトキシメチルカルボニル-2'-メチルアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エチルカルボニルアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルカルボニルアセトフェノン-*O*-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シクロヘキシルカルボニルアセトフェノン-*O*-(*p*-トリル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-(*n*-プロピルカルボニル)アセトフェノン-*O*-(10-カンファー)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルカルボニル-4'-メトキシアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルカルボニルアセトナフトン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェニルカルボニルアセト-*O*-(*n*-ブチル)スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シクロヘキシルカルボニル)メチル-2'-チエニルケトン-*O*-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-フェニルカルボニル)メチル-2'-フリルケトン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、

【0139】

2, 2-ジフルオロ-2-メトキシカルボニルアセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エトキシカルボニルアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェノキシカルボニルアセトフェノン-*O*-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シクロヘキシル

オキシカルボニルアセトフェノン-*O*- (*p*-トリル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*n*-プロポキシカルボニル) アセトフェノン-*O*- (10-カンファー) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メトキシカルボニル-4'-メトキシアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メトキシカルボニルアセトナフトン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェノキシカルボニルアセトン-*O*- (*n*-ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-シクロヘキシルオキシカルボニル) メチル-2'-チエニルケトン-*O*-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-フェノキシカルボニル) メチル-2'-フリルケトン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、

#### 【0140】

2, 2-ジフルオロ-2- (*N*, *N*-ジメチルアミド) アセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*N*-エチルアミド) -2'-メチルアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*N*-フェニルアミド) アセトフェノン-*O*-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2- (*N*-メチル-*N*-シクロヘキシルアミド) アセトフェノン-*O*- (*p*-トリル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*n*-プロピルアミド) アセトフェノン-*O*- (10-カンファー) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*N*-メチル-*N*-シクロヘキシルアミド) -4'-メトキシアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*N*, *N*-ジメチルアミド) アセトナフトン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1- (*N*-フェニルアミド) アセトン-*O*- (*n*-ブチル) スルホニルオキシム、[1, 1-ジフルオロ-1- (*N*-シクロヘキシルアミド)] メチル-2'-チエニルケトン-*O*-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1- (*N*-フェニルアミド)) メチル-2'-フリルケトン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、

#### 【0141】

2, 2-ジフルオロ-2-チオメトキシアセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-チオエトキシアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-チオフェノキシアセトフェノン-*O*-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-チオシクロヘキシルオキシアセトフェノン-*O*- (*p*-トリル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-チオメトキシ-4'-メトキシアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-チオメトキシアセトナフトン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-チオフェノキシアセトン-*O*- (*n*-ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-チオシクロヘキシルオキシ) メチル-2'-チエニルケトン-*O*-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-チオフェノキシ) メチル-2'-フリルケトン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、

#### 【0142】

2, 2-ジフルオロ-2-メチルスルフィニルアセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エチルスルフィニルアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルフィニルアセトフェノン-*O*-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シクロヘキシルスルフィニルアセトフェノン-*O*- (*p*-トリル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (*n*-プロピルスルフィニル) アセトフェノン-*O*- (10-カンファー) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルスルフィニル-4'-メトキシアセトフェノン-*O*- (*n*-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルスルフィニルアセトナフトン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェニルスルフィニルアセトン-*O*- (*n*-ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シクロヘキシルスルフィニル) メチル-2'-チエニル

**【 0 1 4 3 】**

【0144】

【0 1 4 5】

出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 6 7 4 5

フェニルスルホニルアセトフェノン- $O$ - (1-ナフチル) スルホニルオキシム、

【0146】

2, 2-ジクロロ-2-メチルスルホニルアセトフェノン- $O$ - (p-プロモフェニル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン- $O$ - (2-チエニル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニル-2'-シアノアセトフェノン- $O$ -エチルスルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エチルスルホニルアセトフェノン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2- (n-プロピルスルホニル) アセトフェノン- $O$ - (10-カンファー) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルスルホニルアセトナフトン- $O$ -トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェニルアセトン- $O$ - (n-ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シクロヘキシル) メチルスルホニル-2'-チエニルケトン- $O$ -メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-フェニル) メチルスルホニル-2'-フリルケトン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、

【0147】

2, 2-ジフルオロ-2-シアノアセトフェノン- $O$ -メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジクロロ-2-シアノ-2'-メチルアセトフェノン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-シアノアセトフェノン- $O$ -エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シアノアセトフェノン- $O$ - (p-トリル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-シアノアセトフェノン- $O$ - (10-カンファー) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-シアノ-4'-メトキシアセトフェノン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-シアノアセトナフトン- $O$ -トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-シアノアセトン- $O$ - (n-ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シアノ) メチル-2'-チエニルケトン- $O$ -メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-シアノ) メチル-2'-フリルケトン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、

【0148】

2, 2-ジフルオロ-2-ニトロアセトフェノン- $O$ -メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジクロロ-2-ニトロ-2'-メチルアセトフェノン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-ニトロアセトフェノン- $O$ -エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-ニトロアセトフェノン- $O$ - (p-トリル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-ニトロアセトフェノン- $O$ - (10-カンファー) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-ニトロ-4'-メトキシアセトフェノン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-ニトロアセトナフトン- $O$ -トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-ニトロアセトン- $O$ - (n-ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-ニトロ) メチル-2'-チエニルケトン- $O$ -メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-ニトロ) メチル-2'-フリルケトン- $O$ - (n-プロピル) スルホニルオキシム、

【0149】

2, 2-ジオキソ-5-フェニルスルホニルジフルオロメチル-3H, 4H-1, 2, 5-オキサチオアジン、2, 2-ジオキソ-4, 4-ジフルオロ-5-フェニル-3H-1, 2, 5-オキサチオアジン、1, 1-ジオキソ-2, 2-ジフルオロ-3- (n-プロピルスルホニルオキシイミノ) チアイン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジ (フェニルスルホニル) -1, 3-プロパンジアル- $O$ - (n-プロピルスルホニル) ジオキシム、1, 1, 5, 5-テトラフルオロ-1, 5-ジ (メチルスルホニル) -2, 4-ペンタンジオン- $O$ ,  $O$ -ジ (メチルスルホニル) ジオキシム、ビス (2', 2'-ジフルオロ-2'-シアノアセトフェノンオキシム) - $O$ -1, 4-ベンゼンスルホン酸、1, 4-ビス [1' - (n-プロピルスルホニルオキシイミノ) -2', 2'-ジフルオロ-2'-

(メチルスルホニル) エチル] ベンゼン、1, 1, 4, 4-テトラフルオロ-1, 4-ジ  
(メチルスルホニル) -2, 3-ブタンジオン-O, O-ジ (メチルスルホニル) ジオキ  
シム  
等を挙げることができる。

#### 【0150】

本発明においては、酸発生剤 (B) として他の酸発生剤のみを使用することもできるが、他の酸発生剤を酸発生剤 (B1) あるいは酸発生剤 (B1) と酸発生剤 (B2) との混合物と組み合わせて使用することも好ましい。

本発明において、酸発生剤 (B) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤 (B) の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、全シロキサン樹脂成分100重量部に対して、通常、0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部である。この場合、酸発生剤 (B) の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方30重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

#### 【0151】

—添加剤—

本発明の感放射線性樹脂組成物には、酸拡散制御剤、溶解制御剤、界面活性剤等の各種の添加剤を配合することができる。

前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

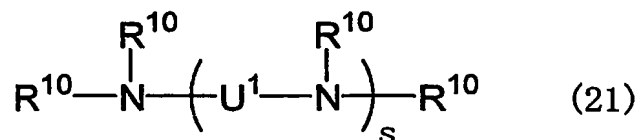
このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間 (PED) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式 (21) で表される化合物 (以下、「酸拡散制御剤 (C)」という。) を挙げることができる。

#### 【0152】

##### 【化54】



〔式 (21) において、各  $R^{10}$  は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基は水酸基等の官能基で置換されていてもよく、 $U^1$  は2価の有機基を示し、 $s$  は0~2の整数である。〕

#### 【0153】

酸拡散制御剤 (C) において、 $s=0$  の化合物を「含窒素化合物 (C1)」とし、 $s=1\sim2$  の化合物を「含窒素化合物 (C2)」とする。また、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体をまとめて「含窒素化合物 (C3)」とする。

さらに、酸拡散制御剤 (C) 以外の含窒素有機化合物としては、例えば、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

#### 【0154】

含窒素化合物 (C1) としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、

n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

#### 【0155】

含窒素化合物（C2）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼンテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物（C3）としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

#### 【0156】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド

、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0157】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザピシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0158】

これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

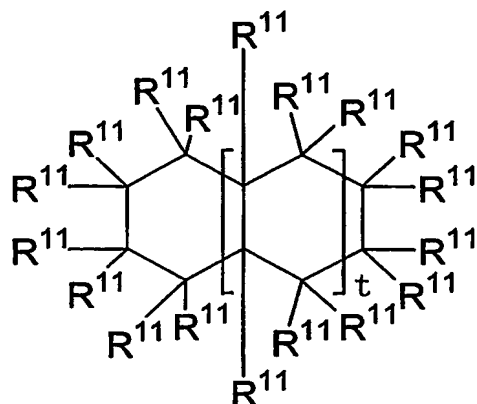
酸拡散制御剤の配合量は、酸発生剤(B)に対して、通常、100モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が100モル%を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0. 1モル%未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0159】

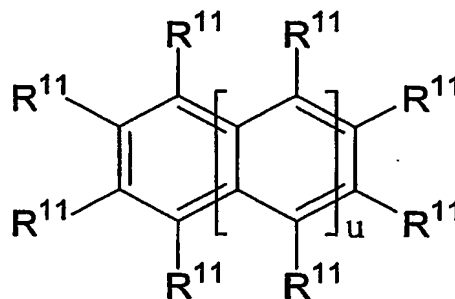
前記溶解制御剤としては、好ましくは、例えば、下記式(22)で表される化合物(以下、「溶解制御剤(D1)」という。)、下記式(23)で表される化合物(以下、「溶解制御剤(D2)」という。)、下記式(25)で表される繰り返し単位を有するポリケトン(以下、「溶解制御剤(D3)」という。)、下記一般式(26)で表される繰り返し単位を有するポリスピロケタール(以下、「溶解制御剤(D4)」という。)等を挙げることができる。さらに好ましくは、溶解制御剤(D1)および溶解制御剤(D2)の群から選ばれる少なくとも1種および/または溶解制御剤(D3)および溶解制御剤(D4)の群から選ばれる少なくとも1種である。このような溶解制御剤を含有することにより、レジストとしたときの溶解コントラストおよび溶解速度をより適切に制御することができる。

【0160】

【化 5 5】



(22)



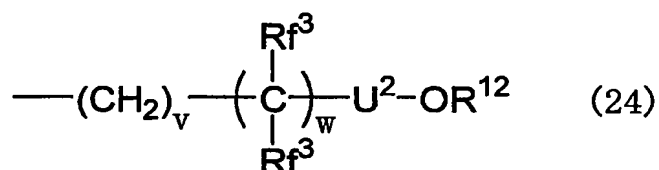
(23)

【0161】

〔式(22)および式(23)において、各 $R^{11}$ は相互に独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、または下記式(24)で表される基

【0162】

【化 5 6】



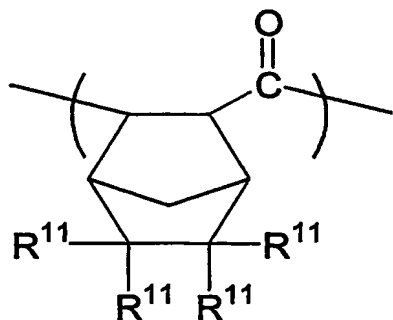
【0163】

(式中、各 $\text{Rf}^3$ は相互に独立に水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 $\text{U}^2$ は単結合、メチレン基、シクロヘキシレン基またはフェニレン基を示し、 $\text{R}^{12}$ は水素原子または酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基を示し、 $v$ は0～3の整数であり、 $w$ は0または1である。)

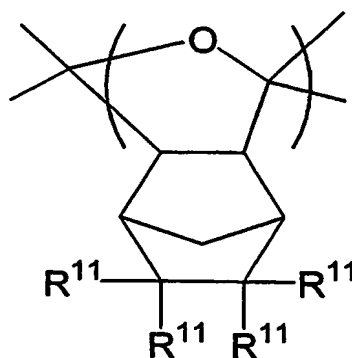
を示し、かつ $\text{R}^{11}$ の少なくとも1つが式(24)で表される基であり、 $t$ および $u$ は相互に独立に0～2の整数である。]

【0164】

【化 5 7】



(25)



(26)

〔式(25)および式(26)において、各 $\text{R}^{11}$ は式(22)および式(23)における



$R^{11}$ と同義である。]

【0165】

式(22)、式(23)、式(25)および式(26)において、 $R^{11}$ の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

また、 $R^{11}$ の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*i*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロ-*n*-ヘプチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基、パーフルオロ-*n*-ノニル基、パーフルオロ-*n*-デシル基等を挙げることができる。

【0166】

また、 $R^{11}$ を示す前記式(24)で表される基において、 $U^2$ のシクロヘキシレン基およびフェニレン基中の2つの結合手はそれぞれ、1, 2-位、1, 3-位あるいは1, 4-位にあることができる。

【0167】

また、 $R^{12}$ の酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基としては、例えば、*t*-ブトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエチルカルボニル基、2-(トリメチルシリル)エチルカルボニル基、*i*-ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、アリルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、4-エトキシ-1-ナフチルカルボニル基、メチルジチオカルボニル基等の有機カルボニル基；

【0168】

メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、*t*-ブトキシメチル基、*t*-ブチルチオメチル基、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル基、ベンジロキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、シロキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、1-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-メチル-1-ベンジロキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-ベンジロキシ-2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-トリメチルシリルエチル基、2-(フェニルセレニル)エチル基等の、式(24)中の酸素原子と結合してアセタール構造を形成する有機基；

【0169】

トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルメトキシフェニルシリル基等のアルキルシリル基；

2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-ノルボルニル基、2-エチル-2-ノルボルニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基等のアルキル置換脂環族基等を挙げることができる。

【0170】

これらの酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基のうち、*t*-ブトキシカルボ

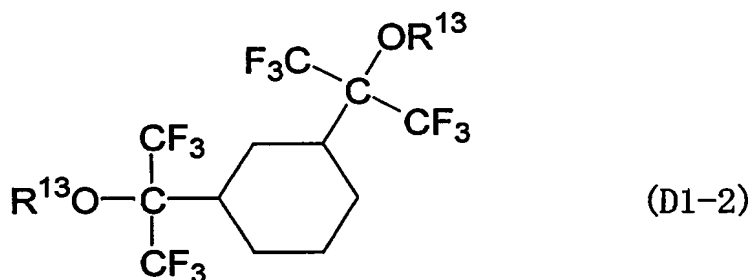
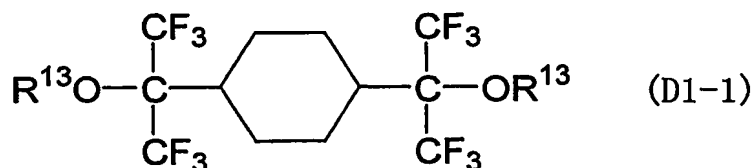
ニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基等が好ましい。

【0171】

好ましい溶解制御剤 (D1) としては、例えば、下記式 (D1-1) ~ (D1-4) で表される化合物等を挙げることができる。

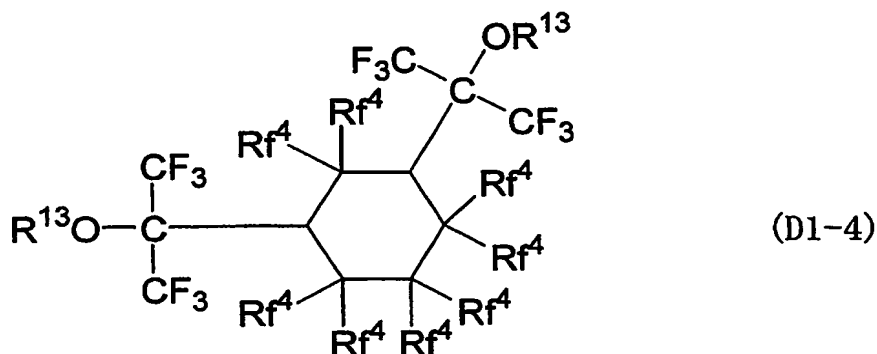
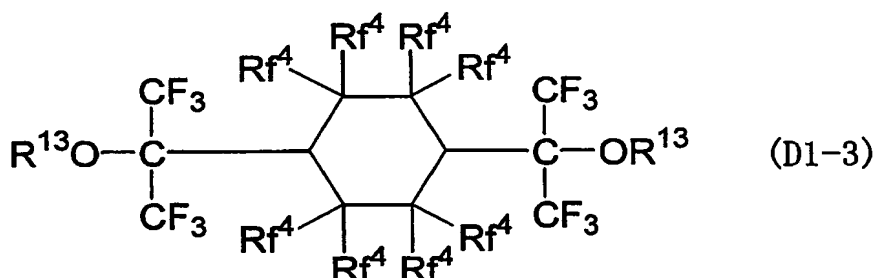
【0172】

【化58】



【0173】

【化59】



【0174】

〔式 (D1-1) ~ (D1-4) において、各  $\text{R}^{13}$  は相互に独立に水素原子、 $t$ -ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基または1-エトキシエチル基を示し、各  $\text{Rf}^4$  は相互に独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。但し、一般式 (D1-3) および一般式 (D1-4) では、それぞれ8つの  $\text{Rf}^4$  が同時に水素原子をとることがない。〕

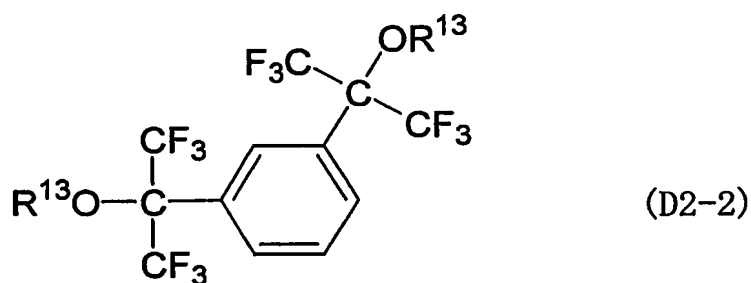
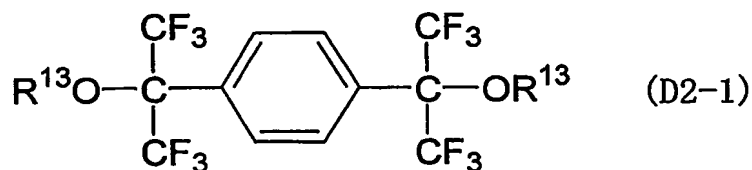
【0175】

また、好ましい溶解制御剤 (D2) としては、例えば、下記式 (D2-1) ~ (D2-5)

で表される化合物等を挙げることができる。

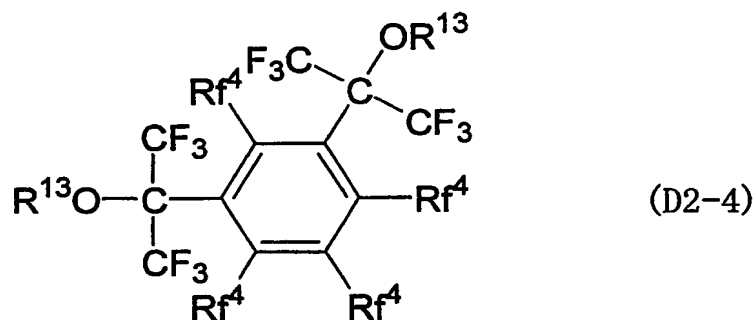
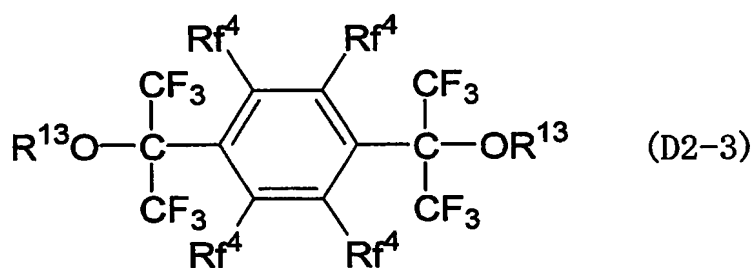
【0176】

【化60】



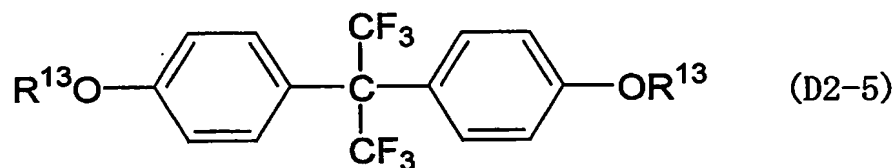
【0177】

【化61】



【0178】

【化62】



【0179】

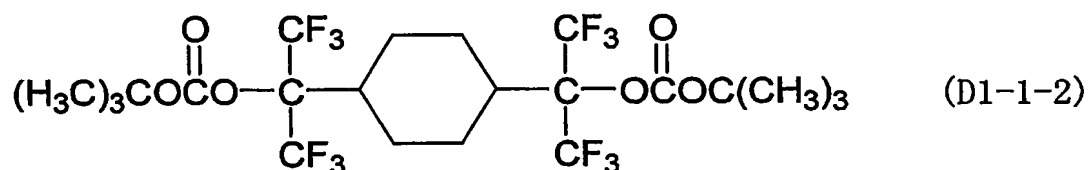
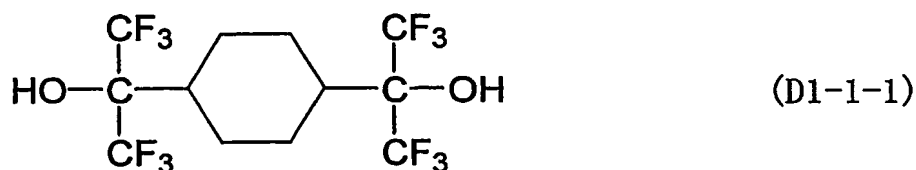
〔式 (D2-1) ~ (D2-5) において、各  $\text{R}^{13}$  および各  $\text{Rf}^4$  は式 (D1-1) ~ (D1-4) におけるそれぞれ  $\text{R}^{13}$  および  $\text{Rf}^4$  と同義である。但し、式 (D2-3) および式 (D2-4) では、それぞれ4つの  $\text{Rf}^4$  が同時に水素原子をとることがない。〕

【0180】

溶解制御剤 (D1) としては、例えば、下記式 (D1-1-1)、式 (D1-1-2)、式 (D1-2-1) または式 (D1-2-2) の化合物がさらに好ましく、また溶解制御剤 (D2) としては、例えば、下記式 (D2-1-1)、式 (D2-1-2)、式 (D2-2-1)、式 (D2-2-2) または式 (D2-5-1) の化合物がさらに好ましい。

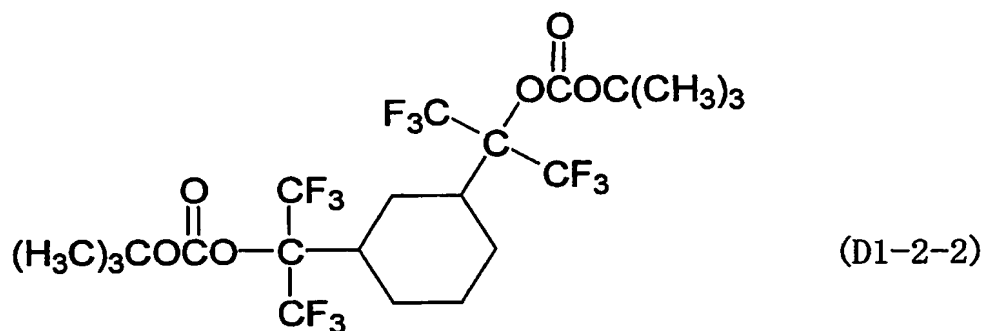
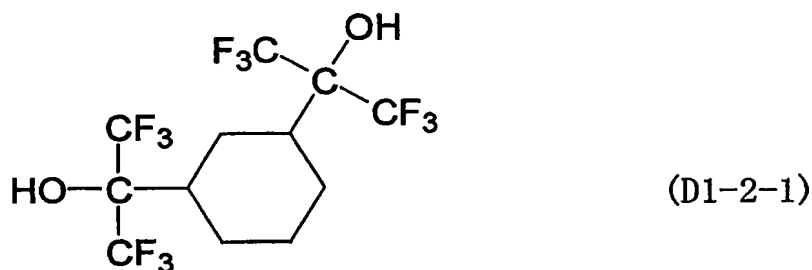
【0181】

【化63】



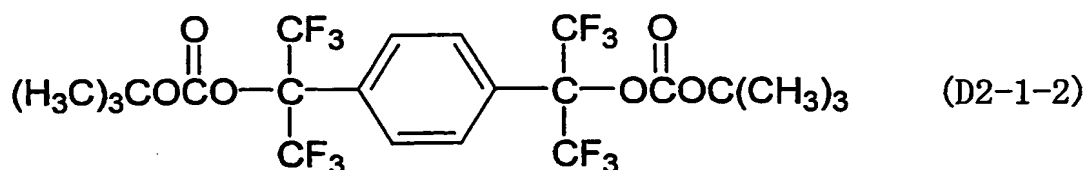
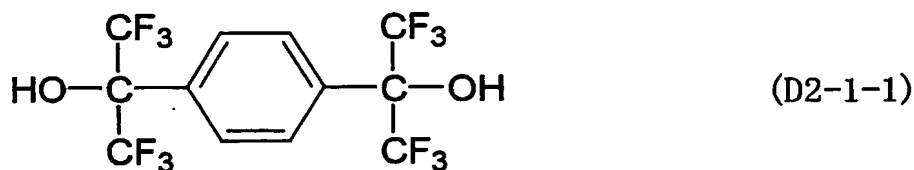
【0182】

【化64】



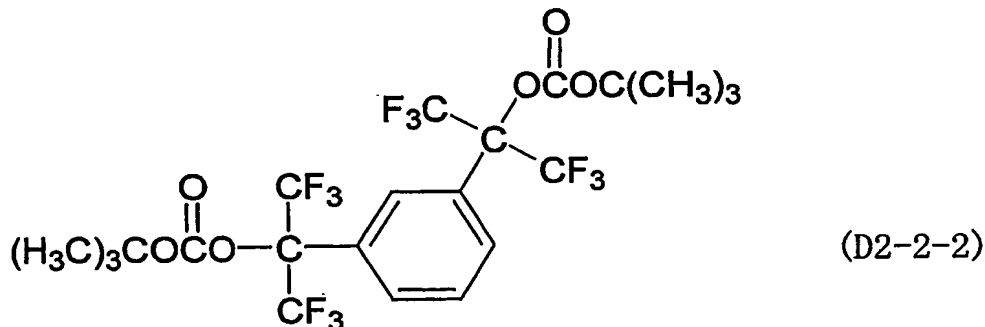
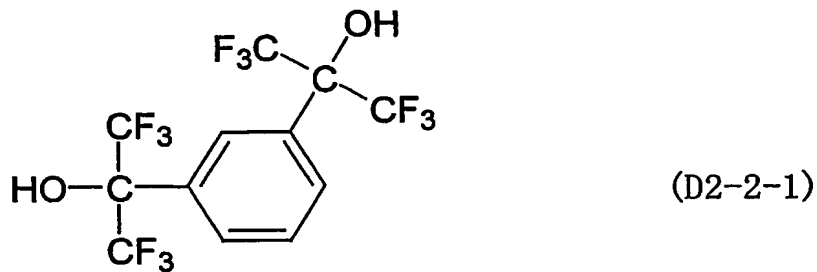
【0183】

【化65】



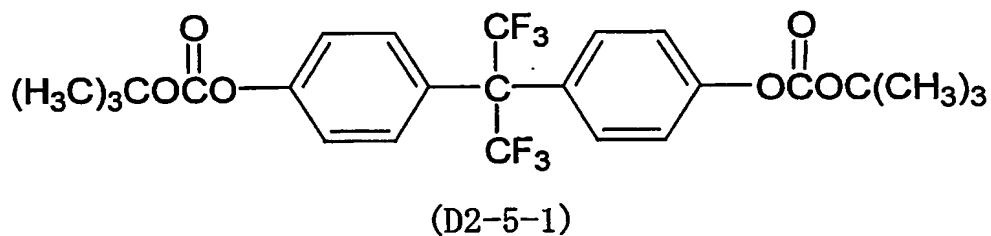
【0184】

【化66】



【0185】

【化67】

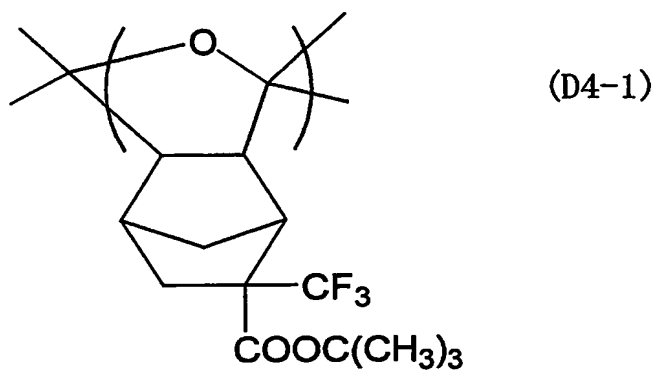


【0186】

また、溶解制御剤 (D4) としては、下記式 (D4-1) で表される繰り返し単位を有するポリスピロケタールがさらに好ましい。

【0187】

【化68】



【0188】

溶解制御剤 (D3) であるポリケトンおよび溶解制御剤 (D4) であるポリスピロケタールの  $M_w$  は、通常、300~100,000、好ましくは800~3,000である。

【0189】

本発明において、溶解制御剤の配合量は、全シロキサン樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、溶解制御剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

#### 【0190】

前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロ- $N$ o. 75, 同 $N$ o. 95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171, 同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430, 同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロ $S$ -382, 同 $SC$ -101, 同 $SC$ -102, 同 $SC$ -103, 同 $SC$ -104, 同 $SC$ -105, 同 $SC$ -106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、全シロキサン樹脂成分100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0191】

##### —組成物溶液の調製—

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、1～25重量%、好ましくは2～15重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；  
シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $sec$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

#### 【0192】

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $n$ -プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $i$ -プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $n$ -ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $i$ -ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $sec$ -ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $t$ -ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類や、

## 【0193】

2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール等のフッ素含有アルコール類；

## 【0194】

2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、ヘプタフルオロブチル酢酸エチル、ヘキサフルオログルタル酸エチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、エチルトリフルオロアセテート、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、パーフルオロ(2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸)メチル、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸n-ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、トリフルオロ酢酸n-ブチル等のフッ素含有エステル類；

## 【0195】

2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、2H-パーフルオロ(5-メチル-3, 6-ジオキサノナン)、2H-パーフルオロ(5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン)、(パーフルオロ-n-ブチル)テトラヒドロフラン、パーフルオロ(n-ブチルテトラヒドロフラン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル等のフッ素含有エーテル類；

## 【0196】

2, 4-ジフルオロプロピオフェノン、フルオロシクロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、トリフルオロブタノール-1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、パーフルオロシクロヘキサノン等のフッ素含有ケトン類；

トリフルオロアセトアミド、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン等のフッ素含有アミン類；

2, 4-ジフルオロトルエン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ (1, 3-ジメチルシクロヘキサン) 等のフッ素置換環状炭化水素類

等のフッ素含有溶剤のほか、

【0197】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、

【0198】

トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0199】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、フッ素含有溶剤等が好ましい。

【0200】

—レジストパターン形成方法—

本発明の感放射線性樹脂組成物においては、露光により酸発生剤から酸が発生し、その酸の作用によって、シロキサン樹脂 (A) 中の酸解離性基が解離してカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されて、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハーや、予め下層膜を形成した基板等の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理 (以下、「P B」という。) を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、F<sub>2</sub> エキシマレーザ (波長 157 nm) あるいは Ar F エキシマレーザ (波長 193 nm) に代表される遠紫外線、電子線、X線等が好ましい。

【0201】

本発明においては、露光後に加熱処理 (以下、「P E B」という。) を行うことが好ましい。この P E B により、シロキサン樹脂 (A) 中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行



する。PEBの加熱条件は、レジスト組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、使用される基板上に有機系あるいは無機系の下層膜を形成しておくこと（例えば、特許文献5参照。）ができ、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けること（例えば、特許文献6参照。）もでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

#### 【0202】

【特許文献5】特公平6-12452号公報

【特許文献6】特開平5-188598号公報

#### 【0203】

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

#### 【0204】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

#### 【発明の効果】

#### 【0205】

酸解離性の異なる2種類の酸解離性基を有するシロキサン樹脂(A)を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に焦点深度(DOF)に関するプロセスマージンに優れ、かつ高感度であり、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

#### 【実施例】

## 【0206】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

Mw:

下記各実施例および比較例で得られたポリシロキサンは、東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

## 【0207】

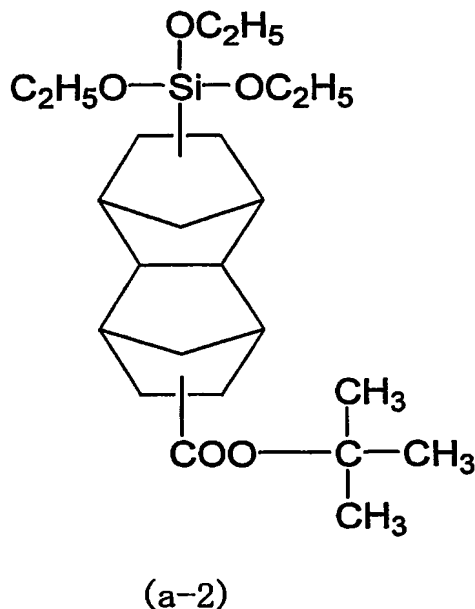
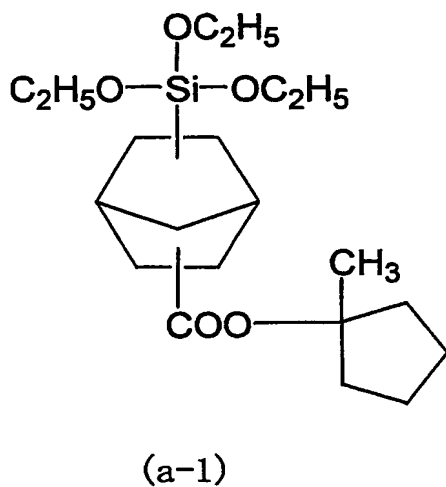
実施例1（シロキサン樹脂（A）の製造）

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、下記式（a-1）で表されるシラン化合物（以下、「シラン化合物（a-1）」という。）36.3g、下記式（a-2）で表されるシラン化合物（以下、「シラン化合物（a-2）」という。）41.3g、下記式（b-1）で表されるシラン化合物（以下、「シラン化合物（b-1）」という。）22.4g、4-メチル-2-ペンタノン100g、1.75重量%酢酸水溶液23.0gを仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に、蒸留水34.0g、トリエチルアミン47.7gを加えて、窒素気流中80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、酢酸35.9gを蒸留水476.5gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、シロキサン樹脂（A）62.1gを得た。このシロキサン樹脂（A）のMwは2,140であった。

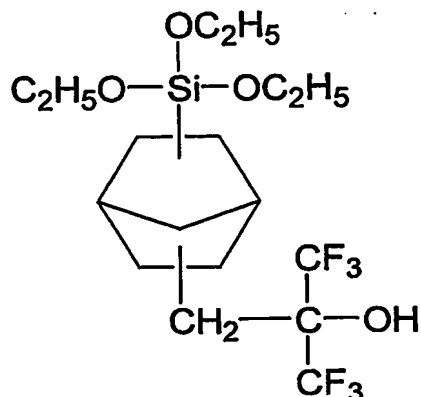
## 【0208】

## 【化69】



## 【0209】

【化70】



(b-1)

【0210】

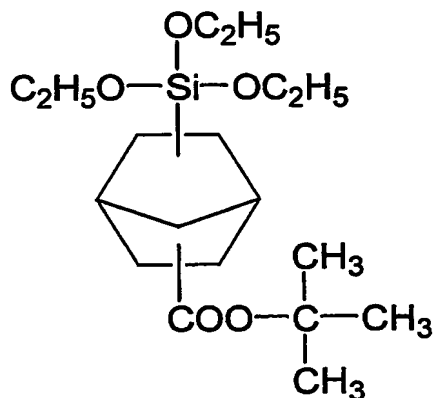
実施例 2 (シロキサン樹脂 (A) の製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、シラン化合物 (a-1) 13.2 g、下記式 (a-3) で表されるシラン化合物 (以下、「シラン化合物 (a-3)」という。) 24.5 g、下記式 (b-2) で表されるシラン化合物 (以下、「シラン化合物 (b-2)」という。) 62.3 g、4-メチル-2-ペンタノン 100 g、1.75 重量% 酢酸水溶液 16.7 g を仕込み、攪拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

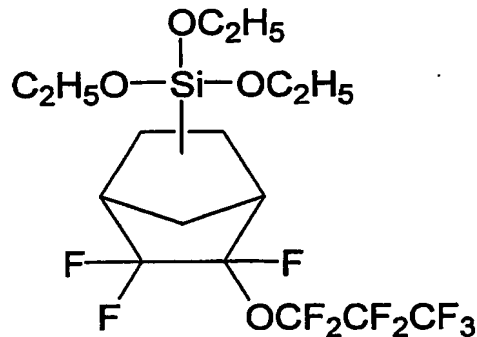
次いで、反応溶液に蒸留水 24.7 g、トリエチルアミン 34.6 g を加えて、窒素気流中 80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、酢酸 26.0 g を蒸留水 345.7 g に溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、シロキサン樹脂 (A) 73.5 g を得た。このシロキサン樹脂 (A) の Mw は 2,060 であった。

【0211】

【化71】



(a-3)



(b-2)

【0212】

比較例 1 (比較用シロキサン樹脂の製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、シラン化合物 (a-3) 24.6 g、シラン化合物 (b-1) 30.1 g、シラン化合物 (b-2) 45.4 g、4-メチル-2-ペンタノン 100 g、1.75 重量% 酢酸水溶液 16.7 g を仕込み、攪

拌しつつ、60℃で6時間反応させた。その後反応容器を氷冷して、反応を停止させた。

次いで、反応溶液に蒸留水24.7g、トリエチルアミン34.7gを加えて、窒素気流中80℃で6時間攪拌したのち、氷冷し、蔞酸26.1gを蒸留水346.2gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去して、シロキサン樹脂73.3gを得た。このシロキサン樹脂のMwは2,160であった。

#### 【0213】

調製例（下層膜形成用組成物の調製）

温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、アセナフチレン100重量部、トルエン78重量部、ジオキサン52重量部、アゾビスイソブチロニトリル3重量部を仕込み、70℃で5時間攪拌した。その後、p-トルエンスルホン酸1水和物5.2重量部、パラホルムアルデヒド40重量部を添加して、120℃に昇温したのち、さらに6時間攪拌した。その後、反応溶液を多量のi-プロピルアルコール中に投入し、沈殿したポリマーをろ別し、40℃で減圧乾燥して、Mwが22,000のポリマーを得た。

次いで、得られたポリマー10重量部、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート0.5重量部、4,4'-[1-{4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ビスフェノール0.5重量部を、シクロヘキサノン89重量部に溶解し、得られた溶液を孔径0.1μmのメンブランフィルターでろ過して、下層膜形成用組成物を調製した。

#### 【0214】

評価例1～2および比較評価例1（感放射線性樹脂組成物の評価）

表1に示す各シロキサン樹脂100重量部、2-ヘプタノン900重量部、表1に示す酸発生剤（B）、および酸発生剤（B）の総量に対し8モル%の2-フェニルベンズイミダゾールを均一に混合して、組成物溶液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、予めシリコンウエハー表面に下層膜（β-1）を形成した基板上に、スピコートにより塗布し、100℃に保持したホットプレート上で、90秒間PBを行って、膜厚1,500Åのレジスト被膜を形成した。

ここで、下層膜（β-1）は、前記下層膜形成用組成物をシリコンウエハー上に、スピコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、180℃で60秒間、さらに300℃で120秒間ベークして形成した膜厚3,000Åの膜である。

次いで、各レジスト被膜に対して、ArFエキシマレーザー（波長193nm、NA=0.78、σ=0.85）により露光量を変えて露光し、100℃に保持したホットプレート上で、90秒間PEBを行った。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像したのち、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

#### 【0215】

このとき、ライン線幅90nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成する露光量を最適露光量（E<sub>op</sub>）として、この最適露光量を感度とした。また、この最適露光量で焦点をずらして露光することにより、ライン線幅90nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、ラインパターンの線幅が81nm以上99nm以下となる焦点範囲（DOF）を測定した。

評価結果を表1に示す。

#### 【0216】

表1において、酸発生剤（B-1）および酸発生剤（B-2）は下記のとおりである。

B-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-2：トリフェニルスルホニウム2-ノルボルニル-1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1-スルホネート

#### 【0217】

【表 1】

表 1

	シロキサン樹脂 (100重量部)	酸発生剤 (B) (重量部)	感 度 (J/m <sup>2</sup> )	DOF (nm)
評価例 1	実施例 1	B-1 (5) B-2 (1.5)	210	500
評価例 2	実施例 2	B-1 (5) B-2 (1.5)	230	550
比較 評価例 1	比較例 1	B-1 (5) B-2 (1.5)	380	250

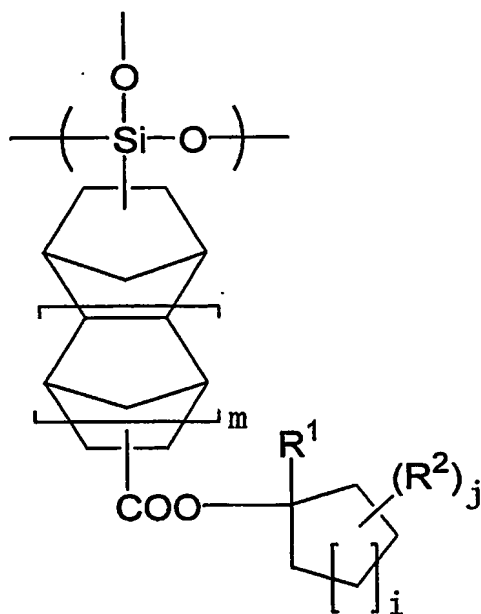
## 【書類名】要約書

## 【要約】

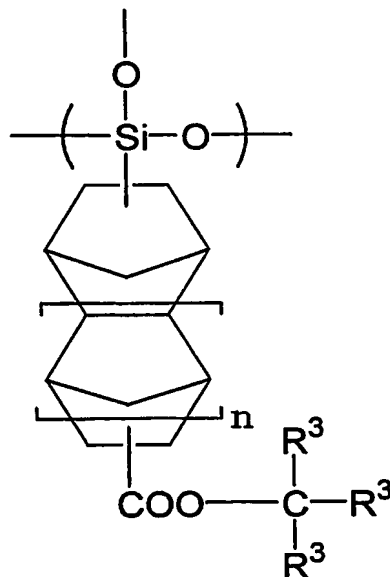
【課題】 193nm以下の波長での透明性が高く、特に焦点深度(DOF)に優れた感放射線性樹脂組成物の樹脂成分として好適な新規なシロキサン樹脂、および当該感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 シロキサン樹脂は、下記式(I)で表される構造単位および下記式(II)で表される構造単位を有する。

## 【化1】



(I)



(II)

( $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はフッ素原子、低級アルキル基または低級フッ素化アルキル基を示し、 $m$ は0または1、 $i$ は1または2、 $j$ は0～10の整数であり、 $\text{R}^3$  は低級アルキル基または1価の(置換)脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つの $\text{R}^3$  が相互に結合して2価の(置換)脂環式炭化水素基を形成し、残りの $\text{R}^3$  が低級アルキル基または1価の(置換)脂環式炭化水素基を示し、 $n$ は0または1である。]

感放射線性樹脂組成物は、該シロキサン樹脂および感放射線性酸発生剤を含有する。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 8 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社